

SÉRIE A, N° 1873

N° D'ORDRE :

2740

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE TRUNEL

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES
DANS QUELQUES SÉRIES HOMOLOGUES EN CHIMIE
ORGANIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1939** devant la Commission d'examen

25 AVR. 1939

MM. DUPONT *Président.*

HACKSPILL
ALLARD } *Examineurs.*

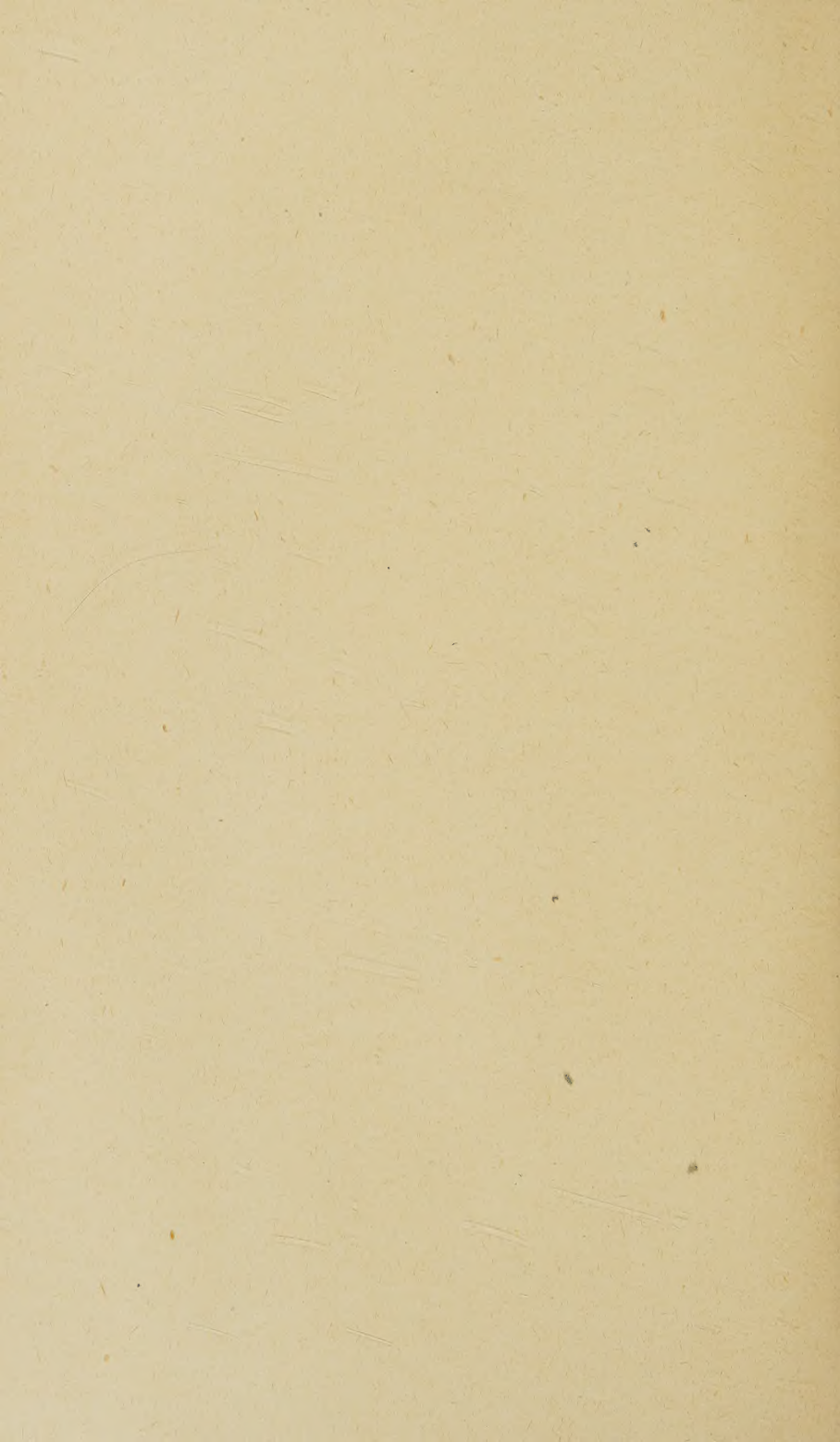
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



SÉRIE A, N° 1873

N° D'ORDRE :

2740

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE TRUNEL

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES
DANS QUELQUES SÉRIES HOMOLOGUES EN CHIMIE
ORGANIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1939** devant la Commission d'examen

MM. DUPONT *Président.*

HACKSPILL
ALLARD } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
BLAISE.

DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	⌈ Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	⌈ Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	⌈ Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	⌈ Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	⌈ Chimie physique.	PAUTHENIER.....	⌈ Physique (P. G. B.).
E. CARTAN.....	⌈ Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	⌈ Théories physiques.
A. COTTON.....	⌈ Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	⌈ Optique appliquée.
J. DRACH.....	⌈ Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	⌈ Chimie générale.
Charles PÉREZ.....	⌈ Zoologie.	LABROUSTE.....	⌈ Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	⌈ Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	⌈ Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	⌈ Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	⌈ Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.....	⌈ Botanique.	COMBES.....	⌈ Physiologie végétale.
G. JULIA.....	⌈ Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	⌈ Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	⌈ Minéralogie.	PÈRES.....	⌈ Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY.....	⌈ Pétrographie.	HACKSPILL.....	⌈ Chimie minérale.
H. BÉNARD.....	⌈ Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	⌈ Physiologie générale.
A. DENJOY.....	⌈ Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	⌈ Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	⌈ Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	⌈ Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH.....	⌈ Physique.	G. RIBAUD.....	⌈ Hautes températures.
G. BRUHAT.....	⌈ Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	⌈ Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	⌈ Enseignement de Physique.	GAULT.....	⌈ Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	⌈ Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	⌈ Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	⌈ Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	⌈ Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	⌈ Optique appliquée.	LANQUINE.....	⌈ Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.....	⌈ Botanique.	VALIRON.....	⌈ Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	⌈ Chimie biologique.	BARRABÉ.....	⌈ Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY.....	⌈ Physiologie comparée.	MILLOT.....	⌈ Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	⌈ Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	⌈ Théories physiques.
Henri VILLAT.....	⌈ Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	⌈ Chimie organique.
Ch. JACOB.....	⌈ Géologie.	G. DARMOIS.....	⌈ Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	⌈ Chimie générale.	CHATTON.....	⌈ Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	⌈ Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	⌈ Chimie biologique.
E. ESCLANGON.....	⌈ Astronomie.	Jacques BOURCART.....	⌈ Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	⌈ Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.....	⌈ Physique générale et Radioactivité.
		PLANTÉFOL.....	⌈ Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	⌈ Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	⌈ Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	⌈ Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	⌈ Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON MAITRE

le PROFESSEUR GEORGES URBAIN

A Monsieur le PROFESSEUR MARQUIS

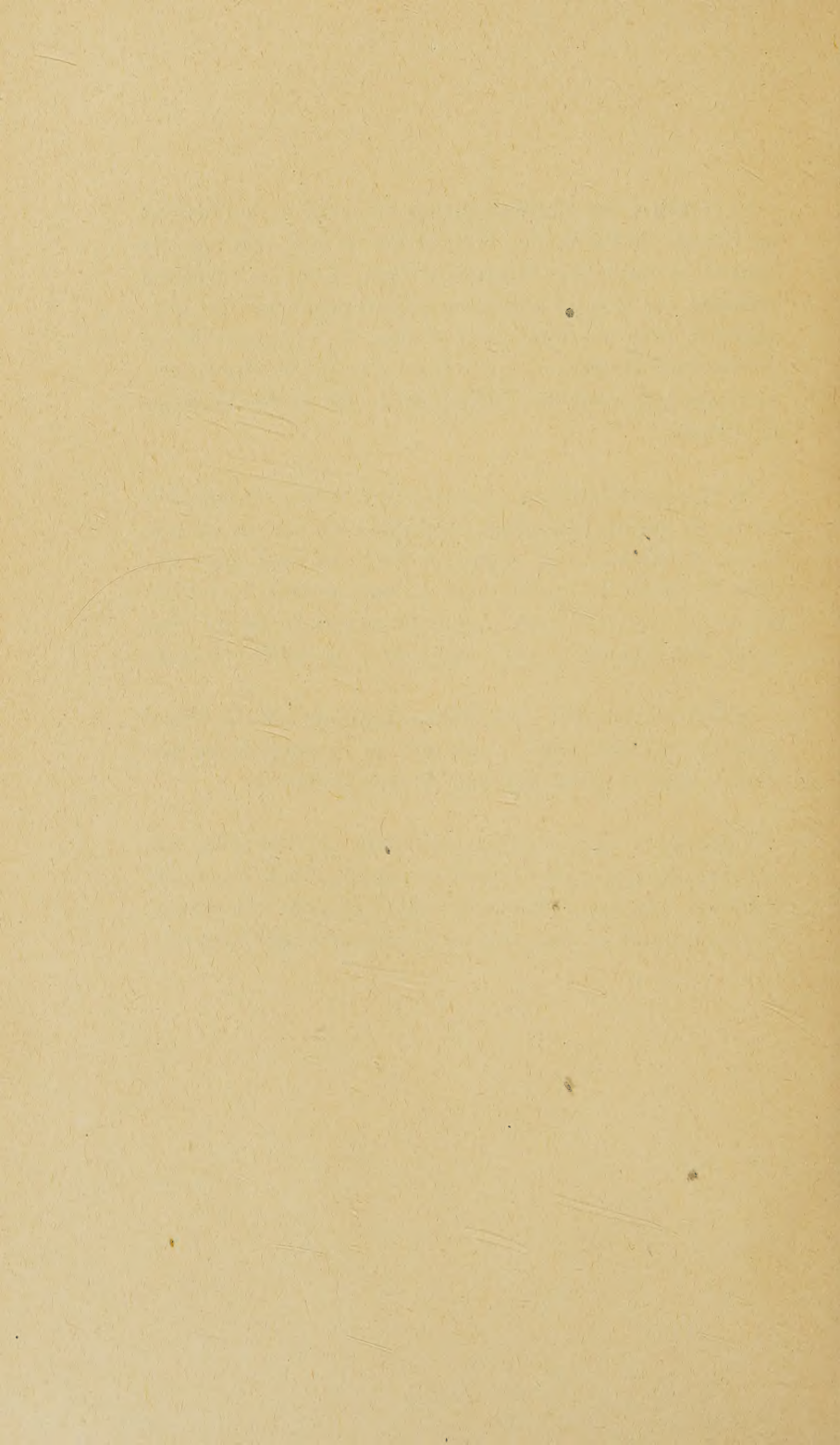
Hommage de profonde reconnaissance.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Chimie de Paris sous la direction de mon très regretté Maître, le Professeur Georges Urbain. Toujours vivement intéressé par tous les nouveaux moyens physiques qui peuvent être utiles au chimiste, il m'avait fait l'honneur de me demander d'étudier ces questions de moments électriques. J'adresse à sa mémoire l'hommage de ma profonde reconnaissance.

M. Marquis a suivi pas à pas mon travail. Ses conseils judicieux, sa grande expérience, son appui total m'ont été précieux. Je tiens à l'en remercier bien vivement ainsi que MM. P. Carré, R. Audubert et A. Barbot dans les laboratoires desquels certaines parties de ce travail ont été effectuées. J'ai toujours trouvé auprès d'eux le meilleur accueil.

Je tiens enfin à dire ici toute ma gratitude à M. G. Allard pour les innombrables conseils qu'il m'a prodigués, en particulier dans la partie physique de cette recherche.

L'exécution de ce travail a été rendu possible grâce aux subventions que m'ont successivement allouées la Fondation Saubéran et la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique. Je suis heureux de leur adresser ici tous mes remerciements.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES DANS QUELQUES SÉRIES HOMOLOGUES EN CHIMIE ORGANIQUE

Par PIERRE TRUNEL
Ingénieur I. C. P.

INTRODUCTION

Différents moyens d'investigation tant chimiques que physiques permettent de se faire une idée de l'action que peuvent exercer l'un sur l'autre deux groupements ou radicaux organiques. Dans cet ordre d'idées de nombreux travaux chimiques ont été poursuivis. Les résultats qu'ils peuvent nous donner ne nous fourniront d'indications que sur des possibilités de réaction de groupements ou d'atomes.

Des mesures physiques au contraire peuvent nous renseigner sur l'état des molécules avant la réaction. Des études spectroscopiques, des mesures de constantes de dissociation, etc., ont été effectuées dans ce but.

Les mesures de moments électriques permettent de préciser certains aspects du problème de la structure des molécules et dans de nombreux cas d'aborder l'étude de l'interaction des groupements les uns sur les autres.

Ces études d'interaction n'ont été, en chimie organique, développées que très imparfaitement et à peu près exclusivement en série cyclique. C'est sur un nombre très restreint de

dérivés gras qu'ont porté les études effectuées ces dernières années.

Le présent travail a pour objet de poursuivre ces études en série grasse et spécialement d'étudier l'interaction qui peut exister entre deux groupements A séparés par un nombre variable d'atomes de carbone. Il s'agit donc d'abord de préparer quelques séries de composés de formule générale $A(CH_2)^nA$ dans laquelle A représente un atome ou groupement d'atomes, de mesurer les moments électriques de ces composés, puis d'en tirer les conclusions qui s'imposent.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS ET BIBLIOGRAPHIE

A. — Moments électriques. Leurs applications générales.

B. — Moments électriques et libre rotation.

C. — Les quelques résultats déjà acquis et position du présent travail.

A. — Moments électriques.

Leurs applications générales.

La première question qui se pose au début de cette étude est, semble-t-il, la suivante : en quoi les mesures de moments électriques peuvent-elles nous renseigner sur l'interaction des groupements? Un rappel sommaire de différents aspects de la théorie de Debye sur les moments électriques et des idées qui se sont fait jour par la suite nous permettra de répondre à cette question.

On sait que la valeur du moment électrique d'une substance quelconque peut être considérée comme le produit de deux termes.

On a :

$$\mu = \text{I charge} \times \text{I distance} = e \times l.$$

La charge e est la somme des charges positives ou négatives de la molécule, charges égales pour une molécule électriquement neutre. La distance l est celle qui sépare le centre

de gravité des charges positives du centre de gravité des charges négatives ⁽¹⁾.

Dans le cas particulier d'une molécule possédant dans l'espace un centre de symétrie, ces deux centres de gravité y sont confondus, la distance l est nulle et le moment est égal à zéro. L'expérience a toujours vérifié cette conclusion de la théorie.

L'intérêt que présente pour les chimistes la connaissance du moment électrique réside principalement dans ce fait que l'on admet, depuis les travaux de J. J. Thomson (67), que l'on peut considérer le moment d'une molécule quelconque comme la somme d'un certain nombre de moments partiels. Ces moments partiels peuvent être représentés par des vecteurs alignés suivant les droites joignant les noyaux de deux atomes directement liés. Le moment total de la molécule ou moment résultant est alors la somme de ces différents vecteurs-moments.

En première approximation on peut admettre que le sens et la valeur du vecteur-moment partiel μ_{AB} correspondant à une liaison entre deux atomes A et B ne dépendent que de ces deux atomes A et B et par conséquent se retrouvent inchangés dans toutes les combinaisons dans lesquelles figure la liaison A — B. L'application de ces principes en chimie organique a conduit, après avoir doté chaque liaison d'un moment appelé « moment de liaison », à calculer à l'avance le moment résultant d'un grand nombre de combinaisons, puis à vérifier par mesure le bien-fondé des structures admises. En fait ces vérifications ont presque toujours été concluantes.

Les écarts sensibles que l'on a rencontrés entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées pour une même molécule

⁽¹⁾ Les moments obtenus par des méthodes très différentes sont toujours de l'ordre de 10^{-18} unité électrostatique C. G. S., unité qui est par conséquent beaucoup trop grande. On lui préfère une unité 10^{18} fois plus faible que l'on a appelée le Debye (par abréviation D.).

ont toujours pu s'expliquer, qualitativement tout au moins, par l'une, l'autre ou les deux explications suivantes :

a) Il est normal d'admettre que le système de charge $A - B$ auquel correspond un moment de liaison μ_{AB} crée autour de lui un champ électrique, qui peut à son tour faire naître dans les liaisons dipolaires voisines des moments induits qui viendront s'ajouter vectoriellement aux moments propres de ces liaisons. Ces moments induits dont le calcul exact n'est pas réalisable sont en général peu importants, mais peuvent suffire dans beaucoup de cas à expliquer les différences observées, d'autant plus que leur nombre augmente très vite en fonction du nombre des atomes de la molécule.

b) De plus tout calcul de moment à partir d'une formule donnée suppose la connaissance exacte des angles intervalentiels des atomes. Or, il est maintenant hors de doute ⁽¹⁾ que pour un même atome cet angle intervalentiel n'est pas absolument constant mais varie quelque peu suivant les molécules dont fait partie l'atome.

Ces différents phénomènes sont tels qu'il est très difficile de pouvoir assigner, d'une manière sûre, des moments bien déterminés à chaque liaison, et que des comparaisons entre les valeurs de moments ne peuvent être faites avec quelque précision qu'entre celles qui correspondent à des composés de structures voisines, pour lesquels les phénomènes secondaires dont nous venons de parler auront une importance du même ordre de grandeur.

B. — Moments électriques et libre rotation.

Une application particulièrement intéressante pour le travail qui va suivre, des mesures de moments électriques, est celle qui concerne l'étude de la libre rotation.

⁽¹⁾ Voir par exemple p. 13, un cas très net pour lequel on est conduit à admettre une forte variation de l'angle intervalentiel du carbone.

Déjà Van t'Hoff avait, en partant de ce fait qu'il n'y a pas d'isomères de position des dérivés du type $X-CH^2-CH^2-X$, proposé ce qu'on appelle aujourd'hui le « principe de la libre rotation ou de la liaison mobile » qui admet que dans un composé comme celui ci-dessus indiqué, les deux moitiés de la molécule peuvent tourner librement autour de l'axe $C-C$. Depuis, tous les chimistes organiciens ont toujours admis, pour les mêmes raisons stéréochimiques, le principe de la libre rotation complète de la simple liaison, alors qu'ils admettent par exemple pour la double liaison, l'existence de deux positions privilégiées stables. Ce principe s'est trouvé une fois de plus vérifié par les études de moments électriques.

Précisons tout d'abord exactement ce principe de la libre rotation dont nous ferons un fréquent usage par la suite : on peut le formuler ainsi :

Deux parties d'une même molécule, réunies par simple liaison, peuvent tourner librement autour de l'axe passant par cette liaison et chaque angle de rotation entre les deux parties possède une égale possibilité d'existence.

Cependant ce principe n'est rigoureusement exact que dans le cas limite d'une température infinie. Les forces intramoléculaires s'opposent en effet plus ou moins à cette véritable libre rotation. De plus il est des cas pour lesquels la grosseur des atomes ne permet plus du tout la libre rotation : il y a empêchement stérique. En fait, la liberté de rotation des liaisons semble pouvoir varier d'une manière continue d'un cas à un autre. Dans certains cas la liaison peut être considérée en état de rotation absolument libre, les forces de Van der Waals jouant un rôle négligeable; dans d'autres cas au contraire la liaison est absolument rigide par suite de la prépondérance des interactions. Entre ces deux cas extrêmes peuvent exister tous les degrés intermédiaires qui correspondent probablement à des possibilités d'oscillation autour d'une position d'équilibre, oscillation d'amplitude

variant suivant les cas de 180° à 0° , entre la liberté de rotation absolue et la rigidité complète de la liaison ⁽¹⁾.

Le moment électrique d'une molécule qui dépend comme nous l'avons vu des liaisons de la molécule et des angles faits par ces liaisons entre elles sera donc influencé par l'état de rotation des liaisons. De plus cet état de rotation varie avec la température. On a pu montrer ⁽²⁾ que toute liaison plus ou moins partiellement bloquée tend lorsque la température augmente à devenir plus mobile.

Il s'ensuit que le moment électrique d'une molécule qui renferme de telles liaisons variera avec la température. On a pu démontrer, nous le verrons plus loin, qu'il doit tendre à augmenter lorsque la température croît.

Ainsi donc une molécule qui comporte une ou plusieurs liaisons peu mobiles possède un moment électrique variable avec la température, alors que pour toute autre molécule la théorie prévoit et l'expérience confirme que le moment reste invariable.

Pour préciser ces idées appliquons-les à quelques cas précis qui nous serviront de base par la suite.

Prenons tout d'abord le cas de la diméthylhydroquinone $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}^6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$ bien étudié par un grand nombre d'auteurs. Si l'on tient compte d'une part du fait que l'angle intervalentiel de l'oxygène n'est pas 180° mais voisin de 110° ainsi que l'indique en particulier le moment important de la molécule d'eau, d'autre part du principe de la libre rotation de la liaison $\text{C} - \text{O}$, on voit immédiatement qu'un tel composé doit pouvoir exister dans l'espace sous une infinité de formes possédant chacune un moment différent (fig. 1).

(1) En plus des mémoires originaux de différents auteurs sur cette question, on trouvera dans le livre de Fuchs et Wolf (26) à la page 394 une étude sur la variation de l'énergie potentielle de deux demi-molécules réunies par une simple liaison en fonction de l'angle fait par ces demi-molécules entre elles.

(2) Voir par exemple l'étude de Smyth, Dornte et Wilson (64).

En particulier il existera deux positions extrêmes des groupes méthyles correspondants l'un à un moment maximum (les deux liaisons $\text{O}-\text{CH}^3$ étant dans le même plan, mais non parallèles), l'autre à un moment nul (les deux liaisons $\text{O}-\text{CH}^3$ étant parallèles et de sens contraire). Par suite de la possibilité qu'ont les groupes méthyles d'occuper toutes les positions intermédiaires, le moment résultant apparent pour un grand nombre de molécules, c'est-à-dire le moment mesuré, devra être compris entre ces deux valeurs, donc différent de zéro.



Fig. 1.

Si l'on fait de plus l'hypothèse que toutes les positions ont la même probabilité, ce qui correspond exactement à ce qu'on appelle la « rotation libre », on peut calculer un moment moyen apparent par l'intermédiaire d'une formule statistique. On trouve ainsi un moment de 1,69 au lieu de la valeur mesurée 1,73 ; résultat qui s'avère très satisfaisant aux erreurs d'expérience près.

La libre rotation semble ainsi aussi complète que possible dans ce composé. Des études similaires sur d'autres dérivés bisubstitués du benzène ont conduit à cette conclusion générale que la liberté de rotation des liaisons en para du benzène est absolument complète.

Considérons maintenant le cas du dichloréthane, très bien étudié par différents auteurs et en particulier par Zahn (76, 77). Pour des raisons analogues à celles envisagées précédemment (angle intervalentiel du carbone égal à 110° , libre rotation de la liaison $\text{C}-\text{C}$) (fig. 2), on peut encore dans ce cas calculer un moment électrique moyen qui corresponde à

un grand nombre de molécules possédant, avec une égale probabilité, toutes les structures possibles. Le moment calculé ainsi est de 2,67 D. Or les mesures de Zahn, effectuées sur un produit à l'état gazeux, ont donné pour le moment une valeur qui passe de 1,1 D. à 32° C à 1,5 D. à 270° C (76, 77).

Nous sommes donc conduit à admettre que dans un tel cas la libre rotation est loin d'être complète et se réduit à une simple oscillation. De plus cette hypothèse est vérifiée par le fait que le moment varie en fonction de la température et croît lorsque cette température augmente. Zahn a pu calculer à partir des valeurs mesurées du moment l'amplitude

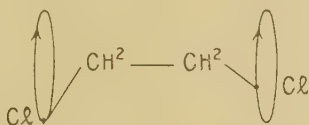


Fig. 2.

maximum de l'oscillation autour de la position d'équilibre. Il a trouvé des angles de 18° à la température de 32° C et de 25° à 270° C. La position d'équilibre ne peut être, à cause de la répulsion des deux atomes de chlore, que la position correspondant à l'éloignement maximum de ces atomes; nous l'appellerons, par analogie avec les dérivés éthyléniques, la position trans.

Nous dirons que nous avons affaire dans ce cas à des liaisons partiellement bloquées.

Un autre exemple de ces liaisons nous est fourni par certains dérivés bisubstitués méta et surtout ortho du benzène. Pour la diméthylpyrocatechine, ortho(CH³O)²C⁶H⁴ par exemple, le moment calculé, en admettant une libre rotation complète, est de 1,75 D. Sa mesure ne donne que 1,31 D. Il y a donc dans ce cas une interaction très forte entre les groupements, interaction qui pour les dérivés ortho est peut-être même dans certains cas d'ordre stérique et qui se traduit de

toutes façons par une diminution très nette du moment électrique par rapport à celui que l'on peut calculer en admettant une libre rotation complète.

Il se peut enfin que les interactions réciproques des atomes soient telles que toute oscillation soit réduite à zéro ; la liaison est alors complètement bloquée.

C'est le cas par exemple du groupement carboxyle (12, 23, 75, 79). La libre rotation de la liaison C — O semble tout à fait entravée par les interactions des atomes voisins et en particulier par celle de l'oxygène doublement lié. Le moment de l'ensemble des liaisons du carboxyle (1,5) (79) est en effet fort différent de celui que l'on peut calculer en admettant un état de libre rotation complète (2,9) et se rapproche beaucoup du moment de la forme-limite représentée par la figure 3

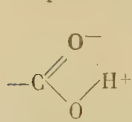


Fig. 3.

(1,3). Cette conception d'un ensemble rigide pour le groupement carboxyle est corroborée par ce fait que le moment de l'acide formique par exemple est indépendant de la température. On est donc bien en droit d'admettre que la liaison C—O du groupe carboxyle est absolument bloquée.

On voit à la suite de tous ces exemples que l'on peut classer les simples liaisons en trois catégories :

a) Les liaisons en état de libre rotation complète. Les moments des molécules correspondantes ne dépendent pas de la température, et peuvent être calculés à partir des moments de liaisons par une formule donnant une moyenne statistique.

b) Les liaisons pour lesquelles la rotation est plus ou moins gênée et se réduit à une oscillation autour d'une position d'équilibre. Le moment varie alors en fonction de la température et est généralement plus petit que le moment calculé en admettant une libre rotation complète. Une étude théorique (26) conduit à penser que dans ce cas la courbe de variation du moment en fonction de la température doit affecter la forme de la courbe représentée figure 4 avec comme

asymptote une droite parallèle à l'axe des T d'ordonnée égale à la valeur $\mu_{L.R.}$ du moment pour la libre rotation complète.

c) Les liaisons complètement bloquées. Le moment ne varie pas en fonction de la température et diffère beaucoup du moment calculé par libre rotation.

Ces différentes catégories n'ont pas de limites bien définies

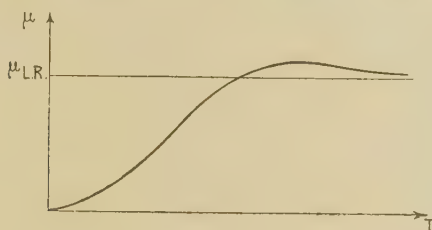


Fig. 4.

et l'on passe d'une façon continue de l'une à l'autre. En particulier une élévation de température tendra toujours à augmenter la liberté de rotation d'une liaison. Pour passer d'un état bloqué à un état de libre rotation, il faut théoriquement un écart de température très important. Par exemple on a pu calculer que pour donner à la liaison de l'hydroxyle de l'acide formique, une certaine liberté, même faible, il faudrait atteindre des températures de l'ordre de $5\,000^{\circ}$ (26). C'est la raison pour laquelle le moment de l'acide formique est pratiquement absolument invariable avec la température.

Nous pouvons maintenant répondre à la question posée au début du paragraphe A, à savoir : en quoi les mesures de moments électriques peuvent-elles nous renseigner sur l'interaction des groupements ? Nous venons de voir que les moments électriques peuvent nous donner d'utiles indications sur l'état de rotation des liaisons. Or l'état de rotation d'une liaison est évidemment conditionné par les interactions des groupements qu'elle unit.

On pourra donc déduire de la connaissance des moments électriques quelques renseignements précis sur les inter-

actions dans une même molécule. Si l'on étudie la question d'assez près, on arrive à cette conclusion : Le moment résultant d'une molécule dépend toujours de la position respective des groupements lorsque le vecteur-moment d'un groupe ⁽¹⁾ mobile et le vecteur-moment du reste de la molécule forment l'un et l'autre avec l'axe de rotation de ce groupe un angle différent de 0° ou 180° (27). Pour une telle molécule, nous dirons qu'il n'existe entre les groupements aucune interaction d'ordre quelconque lorsqu'il y aura accord entre la valeur mesurée du moment de cette molécule et la valeur calculée en admettant la libre rotation complète. S'il n'y a pas accord entre ces valeurs nous dirons qu'il y a interaction et la différence entre ces deux valeurs pourra être considérée, nous le verrons plus loin, comme une mesure de cette interaction.

C. — Les quelques résultats déjà acquis et position du présent travail.

Revenons maintenant au cas des molécules du type $A - (CH_2)^n - B$ dans laquelle A et B représentent des groupes fonctionnels quelconques. Nous allons voir rapidement quelques-uns des résultats qui ont été obtenus jusqu'ici par les différents auteurs qui ont étudié les propriétés diélectriques de telles molécules.

Nous verrons tout d'abord les dérivés du méthane, puis ensemble les dérivés de l'éthane, du propane, etc...

a) *Dérivés du méthane* $A - CH_3 - B$.

Les seuls dérivés bisubstitués du méthane dont on ait mesuré les moments électriques sont les bihalogénures, le

⁽¹⁾ On appelle « moment de groupe » le moment résultant de l'ensemble des liaisons de ce groupe d'atomes.

malonate d'éthyle, et le diphénylméthane. On voit immédiatement que l'état de rotation des liaisons d'un tel type de molécule ne peut avoir aucune influence sur le moment total. Les mesures de Morgan et Lowry (42), Sängner (55), Mahanti (41), etc. (52, 47), ont montré que le moment trouvé du dichlorométhane est plus petit que le moment que l'on calcule à partir des moments de liaison correspondants et de l'angle intervalentiel normal du carbone ($109^{\circ}28'$). On en conclut que dans ce composé la valeur de l'angle du carbone est plus grande que la normale. Ce résultat a été recoupé par des études de diffraction de rayons X et d'électrons qui, donnant les distances entre atomes de chlore, ont permis de calculer l'angle formé entre elles par les liaisons C—Cl. Bewilogua (4) a trouvé ainsi $124^{\circ} \pm 6$. Il y a donc bien interaction répulsive entre les atomes de chlore. Résultats du même ordre pour les autres halogénures.

Le malonate d'éthyle $C^2H^5 - OCO - CH^2 - COO - C^2H^5$ possède un moment très voisin de celui que l'on peut calculer par addition vectorielle.

Il en est à peu près de même pour le diphénylméthane.

L'interaction des groupements esters ou phényles dans ces composés est donc sensiblement nulle.

b) Dérivés $A - (CH^2)^n - B$ avec $n \geq 2$.

Dans tous ces composés l'état de rotation des liaisons C—C intervient dans la valeur du moment électrique, ainsi que nous l'avons vu dans un cas étudié en détail, celui du dichloréthane, et conformément à la conclusion vue précédemment.

Parmi les dérivés à substituants identiques les séries suivantes ont déjà été étudiées : par Smyth et ses collaborateurs, les dibromures (60) (63) ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10$), les diols (62) (63) ($n = 2, 3, 6, 10$) et les diesters (61) ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 10$ et 18); par Riedinger (54), les diphénylalcane (pour $n = 2, 3, 4, 5, 6$ et 8).

Dibromures. — Les mesures (60, 63) de moments effectuées à différentes températures et dans différents solvants ont donné les résultats suivants :

a) Les valeurs mesurées sont toujours plus petites que celle que l'on peut calculer en admettant une libre rotation complète et un grand nombre d'atomes de carbone, et tendent asymptotiquement vers cette valeur $\mu_{L.R.}$ lorsque le nombre n augmente. Pour une certaine température on peut tracer une courbe représentant la valeur du moment électrique en fonction du nombre n d'atomes de carbone du composé. On obtient la courbe représentée sur la figure 5.

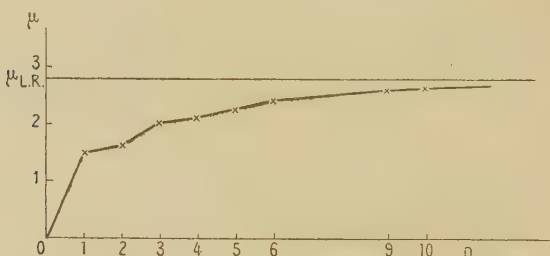


Fig. 5. — Moments des dibromures.

b) Pour un même dibromure le moment mesuré augmente lorsque la température croît.

La conclusion qui s'impose à la suite de ces résultats est que les dibromures possèdent des liaisons partiellement bloquées dues à l'interaction répulsive des atomes de brome et que cette interaction diminue lorsque le nombre n d'atomes de carbone augmente. Il est logique de penser que cette interaction diminue parce que la distance entre atomes de brome augmente au fur et à mesure que n augmente lui-même.

On peut tirer des mesures dans les autres séries indiquées des résultats quelquefois identiques, d'autres fois assez différents, souvent aussi, difficilement interprétables.

Quoi qu'il en soit, c'est la connaissance des résultats obtenus dans la série des dibromures qui m'a conduit à étudier de la même manière quelques autres séries de composés. Comme je serais amené à la fin de ce travail à chercher à concilier les résultats des différents auteurs dans certaines séries avec mes propres résultats dans d'autres séries, je crois préférable de reporter l'exposé de leurs travaux et de leurs interprétations au dernier chapitre de cette étude.

Parmi les dérivés à substituants identiques dont il semblait intéressant de connaître les propriétés diélectriques, figuraient les dialdéhydes, les diacides, les diamides, les diamines et les dinitriles. Les dialdéhydes sont des composés trop facilement polymérisables; les diacides semblent être souvent associés sous forme double ou triple, même en solutions diluées. Quant aux diamides elles possèdent un groupement fonctionnel $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ qui semble ne pas être

complètement bloqué comme dans le cas des acides ni complètement en état de libre rotation. Toute variation de moment aurait donc pu être imputée à une variation soit de la liberté de rotation du groupement fonctionnel, soit de la liberté de rotation de la chaîne carbonée, ce qui aurait compliqué singulièrement l'étude envisagée. J'ai donc étudié les diamines et les dinitriles.

Parmi les dérivés à substituants différents, j'ai étudié un cas particulier, mais une étude d'ensemble reste à faire. Elle n'apporterait d'ailleurs bien probablement aucun résultat nouveau.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES

A. — Amines.

Ethylamine. — L'amine employée fut un produit « anhydre très pur » de la maison Frankel et Landau, préalablement soigneusement desséché sur sodium.

Ethylènediamine. — Elle existait au laboratoire en ampoule scellée, et avait été préparée à l'état très pur à l'occasion d'un travail de thèse par M. Breuil (11). Elle fut distillée de nouveau sur sodium à l'abri de l'humidité et du gaz carbonique de l'atmosphère. E. : 116°.

Triméthylènediamine. — Son chlorhydrate avait été préparé de même par M. Breuil (11) par l'action du bromure de triméthylène sur la phtalimide potassée en présence de carbonate de potasse, puis hydrolyse. Par distillation avec une lessive de soude très concentrée puis sur du sodium, on obtient l'amine pure anhydre à conserver en ampoule scellée. E./760 : 135°-136°.

Tétraméthylènediamine et pentaméthylènediamine. — Opéré comme pour la triméthylènediamine à partir des chlorhydrates correspondants.

La tétraméthylènediamine est un solide. F : 24°-25° ; E. : 158°-159°.

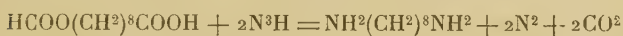
La pentaméthylènediamine est un liquide. E. : 178°.

Hexaméthylènediamine. — Le chlorhydrate fut préparé par réduction de l'hexanedinitrile (58) (1). En employant le

(1) Voir plus loin la préparation de l'hexanedinitrile.

sodium et l'alcool absolu on obtient avec un rendement de 58 o/o le chlorhydrate de la diamine qui fond à 250°. En opérant pour la suite comme dans le cas de la triméthylènediamine, on aboutit à l'hexaméthylènediamine qui est un solide de point de fusion 41°.

Octométhylènediamine. — Elle fut préparée en suivant la méthode générale d'Oesterlin (49) qui consiste à remplacer un groupement carboxyle par un groupement amine par action de l'acide azothydrique à l'état naissant. Dans le cas particulier de l'octométhylènediamine, on traite l'acide sébacique par l'azoture de sodium et l'acide sulfurique.



Le mode opératoire employé est le suivant : Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux, on verse un mélange de 20 g. d'acide sébacique dissous dans 80 cm³ d'acide sulfurique pur, puis par-dessus une couche de 80 cm³ de chloroforme. Le ballon étant porté à 40°-45°, on fait tomber peu à peu avec précautions 16 g. (théor. 13 g.) d'azoture de sodium N³Na. Si l'on munit de plus le ballon d'une tubulure supplémentaire permettant de le relier à un gazomètre pour mesurer le volume du gaz dégagé, on peut suivre régulièrement la marche de la réaction. En opérant sur les quantités indiquées, il se dégage près de 10 litres de gaz. Lorsque tout l'azoture de sodium est versé, on traite par l'eau avec précautions, alcalinise, entraîne à la vapeur surchauffée, sature par l'acide chlorhydrique la partie entraînée et évapore à sec. On obtient ainsi 15 g. 7 de chlorhydrate d'octométhylènediamine fondant à 273°-274°, après cristallisation dans l'alcool. Rendement : 74 o/o.

Une distillation avec de la soude très concentrée et une rectification libèrent l'amine qui bout à 121° sous 18 mm. Elle se présente sous forme d'un solide blanc qui fond à 52°-53°. Ssolonina (65) par un autre processus obtient un produit fondant à 52°.

Dosage alcalimétrique, poids : 0,1750. Versé 5 cm³ 01 H²SO⁴ 0,485 n.

0/0 d'octométhylènediamine : 100,0

B. — Nitriles.

Propionitrile. — Le produit pur de la maison Poulenc fut séché une nuit sur de la potasse, puis sur de l'anhydride phosphorique et finalement rectifié. E./760 : 97°.

Les dinitriles. — Les dinitriles étudiés ont été ceux comprenant 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10 et 12 atomes de carbone en chaîne linéaire.

Propanedinitrile ou malonitrile. — Je l'ai préparé en opérant comme Hesse (36). On transforme tout d'abord le cyanacétate d'éthyle en cyanacétamide par action de l'ammoniaque concentrée. On obtient ainsi avec un rendement de 95 0/0 un solide fondant à 120°. On fait ensuite réagir le pentachlorure de phosphore sur la cyanacétamide. On obtient ainsi du malonitrile avec un rendement de 85 0/0. C'est un solide fondant à 30° et qui bout à 108°-109° sous 17 mm. après rectification. Haller et Muller (32), Henry (35) donnent respectivement comme constantes F. : 31°; 30°; Hesse (36) E./20 : 109°; E./11 : 99°.

Butanedinitrile ou cyanure d'éthylène. — Le butanedinitrile employé avait été préparé par M. Breuil (11). Il fut rectifié sous pression réduite et se présente alors sous forme d'un solide cristallisé fondant à 53°.

Pentanedinitrile ou cyanure de triméthylène. — Le nitrile utilisé bouillait à 145° sous 17 mm.

$n_D^{25} = 1,4340$; $d_4^{25} = 0,984$; RMD. Mesurée : 24,90; RMD. Calculée : 24,92.

Hexanedinitrile ou nitrile adipique. — La suite des réactions effectuées fut la suivante :

- 1) Cyclohexanol + acide nitrique = acide adipique.
- 2) Acide adipique + chlorure de thionyle = chlorure d'adipyle.
- 3) Chlorure d'adipyle + ammoniacque = amide adipique.
- 4) Amide + pentachlorure de phosphore = nitrile adipique ou mieux
- 5) Amide + anhydride phosphorique = nitrile adipique.

L'oxydation du cyclohexanol par l'acide nitrique se fait sans difficultés et avec un bon rendement. Les réactions 2, 3 et 4 ont déjà été effectuées par Slotta et Tschescheen 1929 (58). En opérant comme ces auteurs l'indiquent, on obtient avec un excellent rendement le chlorure d'acide, puis l'hexanediamide qui fond à 222° (Les auteurs indiquent 220°).

La déshydratation de cette diamide par le pentachlorure de phosphore nous a conduit à un produit qui après deux rectifications bouillait à 155°-156° sous 13 mm. alors que les auteurs précédents indiquent comme point d'ébullition 180°-182° sous 20 mm. (1). Des dosages d'azote et de chlore m'ont prouvé que même après ces deux rectifications l'hexanedinitrile ainsi obtenu n'est pas pur et contient un pourcentage de chlore qui peut s'élever jusqu'à 5 o/o. Devant ce résultat j'ai pensé qu'il serait préférable d'opérer à l'abri de tout produit chlorurant en employant par exemple l'anhydride phosphorique à la place du pentachlorure de phosphore. Le résultat fut très satisfaisant quant à la pureté du produit obtenu :

Dosage d'azote au Dumas	Exp. 1	Exp. 2
Substance	0,1694	0,1672
Volume d'azote	38 cm ³	37,4 cm ³
Pression et température . .	757 mm. 16°	756 mm. 15°
o/o d'azote trouvé	25,9	25,9
Calculé pour C ⁶ H ⁸ N ²	25,9 o/o	

(1) Braun et Rudolph (10) en 1934 ont préparé l'hexanedinitrile par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'amide mais ils ne donnent aucune constante relative au corps obtenu.

Le résultat fut moins satisfaisant quant au rendement qui atteint cependant 60 o/o environ si l'on a soin d'employer un gros excès d'anhydride phosphorique. Il suffit de mélanger intimement amide et anhydride, de distiller sous vide tout ce qui passe puis de rectifier. L'hexanedinitrile est un liquide qui bout à 168° sous 20 mm. ou 123° sous 0,5 mm.

$n_D^{24,7} = 1,4372$; $d_4^{24,7} = 0,963$; RMD. Mesurée : 29,42; RMD. Calculée : 29,54.

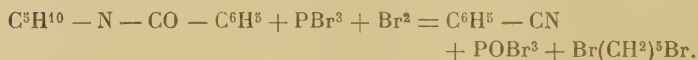
Heptanedinitrile ou nitrile pimélique. — Opéré suivant le processus suivant déjà envisagé et suivi par Braun (8) : Pipéridine-Benzoylpipéridine-Dibromopentane — Heptanedinitrile.

a) Benzoylation de la pipéridine :

Opéré comme dans les *Organ. Synt.* p. 93 du recueil général.

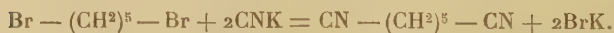
Rendement : 90 o/o ; E./23 : 189° ; E./11 : 178°.

b) Préparation du dibromopentane :



En suivant en tous points la méthode de von Braun on arrive à un mélange de dibromopentane et de benzonitrile qui peut être employé directement tel quel pour la réaction suivante, le benzonitrile pouvant être facilement éliminé par la suite. On évite ainsi une séparation difficile et longue de ces deux corps. 70 g. de benzoylpipéridine conduisent à 89 g. de mélange équimoléculaire.

c) Cyanuration du dibromopentane :



A partir de 89 g. de mélange équimoléculaire de dibromopentane et benzonitrile on obtient après rectification 20 g. de dinitrile bouillant à 177°-178° sous 20 mm. (1).

Rendement à partir de la benzoylpipéridine : 53,0 o/o.

(1) Braun (8) indique 171°-172° sous 12 mm.

$n_D^{25} = 1,4468$; $d_4^{25} = 0,955$; RMD. Mesurée : 34,15; RDM. Calculée : 34,16.

Nonanedinitrile ou nitrile azélaïque. — J'ai utilisé pour sa préparation le même processus que pour l'hexanedinitrile :

Acide azélaïque — dichlorure d'acide — diamide — dinitrile.

a) Le chlorure d'azélayle est préparé très facilement au moyen du chlorure de thionyle. Il a déjà été obtenu par Blaise et Koehler (6) ainsi qu'Etaix (22).

b) L'amide azélaïque est obtenue facilement elle aussi en versant le chlorure d'acide dans l'ammoniaque aqueuse en grand excès. C'est un solide de point de fusion 176° . Etaix (*loc. cit.*) et Ssolonina (65) qui l'ont préparée donnent respectivement 172° et 175° - 176° .

Rendement à partir de l'acide : 86 o/o.

c) Le nitrile azélaïque résulte de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'amide. Ssolonina qui a déjà effectué cette réaction donne comme point d'ébullition 195° - 196° sous 19-20 mm. Mais le nitrile est souillé de produits chlorés. En opérant avec de l'anhydride phosphorique j'ai obtenu avec un rendement excellent un produit limpide, incolore qui, après deux rectifications bout à 198° - 199° sous 23 mm.

$n_D^{25} = 1,4442$; $d_4^{25} = 0,918$; RMD. Mesurée : 43,45; RMD. Calculée : 43,40.

Décanedinitrile ou nitrile sébacique. — J'emploie toujours le même processus : acide, chlorure d'acide, amide, nitrile et les mêmes réactifs que dans le cas précédent :

a) Le chlorure de sébacyle a déjà été préparé par Phookan et Krafft (51), Auger (2), Slotta et Tschesche (58).

b) L'amide sébacique obtenue fondait à 210° . La littérature indique 208° (51).

Rendement à partir de l'acide : 91 o/o.

c) Le nitrile fut étudié par Phookan et Krafft (51) qui donnent comme constantes pour ce corps : E./15 mm. : 199°-200°.

En opérant avec de l'anhydride phosphorique comme déshydratant j'ai obtenu avec un rendement de 55 o/o un liquide incolore bouillant à 195° sous 13 mm.

$n_D^{25} = 1,4464$; $d_4^{25} = 0,912$; RMD. Mesurée : 48,03 ; RMD. Calculée : 48,01.

Dodécanedinitrile. — Ce nitrile a déjà été préparé par von Braun (9) à la suite d'un certain nombre de réactions longues et de faible rendement. Il le décrit comme un liquide incolore bouillant à 225°-228° sous 17 mm. J'ai préféré chercher à l'obtenir par une autre voie qui s'est avérée plus simple et d'excellent rendement.

La suite de réactions envisagées conduit aux produits intermédiaires suivants : acide undécylénique — acide bromo-11-undécanoïque — chlorure de l'acide précédent bromamide — bromo nitrile — dinitrile.

Seule la première des transformations indiquées a déjà été effectuée, par différents auteurs d'ailleurs.

a) La fixation de l'acide bromhydrique sur l'acide undécylénique a donné lieu à de nombreux travaux quelquefois contradictoires. Brunner (13), puis Nordlinger (48) ont cru faire de l'acide bromo-11-undécanoïque par saturation directe de l'acide undécylénique par l'acide bromhydrique gazeux. Ils n'ont en réalité fait que du 10-bromo qui se forme presque exclusivement dans ces conditions. C'est Walker et Lumsden (73) en 1901 qui l'ont préparé les premiers en opérant en solution toluénique. En fait plusieurs auteurs (5) (25) et moi-même avons depuis rencontré les plus extrêmes difficultés à répéter les expériences de ces auteurs, et c'est encore la méthode indiquée par Perkins et Cruz (50) et mise au point par Flaschenträger (25) qui semble donner les meilleurs rendements en dérivé 11-bromé :

92 g. d'acide undécylénique pur sont dissous dans 1 litre d'éther de pétrole anhydre à 0°. On fait passer de l'acide bromhydrique sec jusqu'à complète saturation. L'acide bromo-11-undécanique précipite, on l'essore et le fait cristalliser dans l'éther de pétrole. Rendement : 80 o/o. F. : 51°.

b) Préparation du chlorure d'acide. On peut employer soit le pentachlorure de phosphore, soit le chlorure de thionyle. Ce dernier réactif donne de meilleurs rendements. Le chlorure de bromo-11-undécanoyle est un liquide indistillable sans décomposition même sous 10 mm.

c) La bromo-11-undécanamide est obtenue en faisant couler goutte à goutte le chlorure d'acide brut dans un grand excès d'ammoniaque concentrée à 0°, en agitant. On essore, lave à l'eau et fait sécher sous cloche à vide sulfurique. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient un solide blanc fondant à 88°. Rendement à partir de l'acide : 83 o/o.

Dosage de brome à la chaux. — Trouvé o/o : 30,4. Calculé pour $C^{11}H^{22}ONBr$: 30,3.

d) Bromo-11-undécanenitrile. $Br - (CH^2)^{10} - CN$.

On mélange intimement 87 g. d'amide avec 55 g. d'anhydride phosphorique. En chauffant doucement au bain d'huile jusqu'à 250° on distille tout ce qui passe sous vide de la trompe à eau : après rectification du distillat on obtient 67 g. d'un produit incolore brunissant au cours du temps et qui passe à 184°/17 mm. ou 161°/5 mm. Rendement : 80 o/o.

Dosage de brome. — Trouvé o/o : 32,2. Calculé pour $C^{11}H^{20}NBr$: Br : 32,5.

$n_D^{25} = 1,4704$; $d_4^{25} = 1,127$; RMD. Mesurée : 60,9; RMD. Calculée : 60,6.

e) Dinitrile :



On met dans un ballon 30 g. de nitrile bromé, 11 g. de

cyanure de sodium à 84 o/o, 30 cm³ d'eau et 20 cm³ d'alcool à 95 o/o, en ajoutant au besoin eau ou alcool de manière à tout homogénéiser.

On fait bouillir doucement le tout pendant plusieurs heures (1), puis distille l'alcool. On ajoute alors un gros excès d'eau, décante l'huile surnageante, lave l'huile à l'eau et extrait la solution aqueuse au benzène. La solution à laquelle on a ajouté l'huile est séchée sur chlorure de calcium ; le benzène est chassé, puis le nitrile distillé sous vide. On recueille tout ce qui passe aux environs de 206°-207° sous 16 mm. On obtient ainsi un produit qui se prend en masse à la glacière. On peut alors le faire cristalliser dans l'alcool dans lequel il est très soluble. On obtient 19 g. 5 de produit. Il se présente sous la forme d'un solide blanc fondant à 20°. Rendement : 83 o/o.

Au total le rendement à partir de l'acide est de :

$$80 \times 83 \times 80 \times 83 = 44 \text{ o/o.}$$

Dosage d'azote (Ter Meulen). — Trouvé o/o : 14,3. Calculé pour C¹²H²⁰N² : 14,6.

$n_D^{25} = 1,4492$; $d_4^{25} = 0,898$; RMD. Mesurée : 57,4 ; RMD. Calculée : 57,3.

Bromohexanenitrile — Br — (CH²)⁵ — CN.

Il fut préparé par le procédé de Harrower (33) en faisant réagir en solution méthylique du cyanure de potassium sur le dibromopentane, celui-ci étant préparé comme nous l'avons vu précédemment.

Le nitrile bromé est un liquide incolore bouillant mal, même après plusieurs rectifications, de point d'ébullition 120°-130° sous 11 mm.

Dosage de brome (à la chaux). — Trouvé o/o : 45,3. Calculé pour C⁶H¹⁰NBr : 45,4.

Dosage d'azote (Ter Meulen). — Trouvé o/o : 7,8. Calculé : 7,9.

(1) Pour s'assurer de la fin de la réaction, on peut faire une prise dans le mélange, ajouter un gros excès d'eau, décarter l'huile précipitée, la laver à l'eau et vérifier qualitativement qu'elle ne contient plus de brome.

CHAPITRE III

PRINCIPE DES MESURES ET APPAREILLAGE

A. — Principe des mesures. Formules. Choix.

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de faire ici une étude même succincte de la théorie de Debye. On pourra consulter avec fruit dans ce but les travaux originaux de cet auteur, son livre (19) ou les monographies de Smyth (59), Fuchs et Wolf (26), Errera (21), etc.. Nous rappellerons simplement que la connaissance plus ou moins exacte du moment électrique peut être tirée de différents phénomènes ⁽¹⁾ mais que des mesures un peu précises de moments ne peuvent être obtenues à peu près exclusivement qu'à partir de mesures de constantes diélectriques. Les travaux de Debye sur l'action d'un champ électrique sur une molécule quelconque ont conduit à admettre la formule fondamentale suivante :

$$P = P \text{ def.} + P \text{ or.}$$

dans laquelle P est la polarisation ⁽²⁾ totale de la molécule telle que la donnent les mesures de constantes diélectriques faites dans certaines conditions bien déterminées.

$P \text{ def.}$, la polarisation « par déformation » qui résulte de la déformation sous l'action du champ électrique, des élé-

(1) Constantes diélectriques. Déviation d'un rayon moléculaire par un champ inhomogène. Expériences d'électrostriction.

(2) Rappelons que la polarisation est définie par la relation $P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) d}$; dans laquelle ϵ est la constante diélectrique, M la masse moléculaire et d la densité.

ments constitutifs de la molécule de façon à créer un dipole induit dont l'existence est liée à celle du champ électrique.

P_{or} est la polarisation « par orientation ». Elle est causée par l'existence chez certaines molécules d'un dipole préexistant à l'action du champ et qui tend à faire s'orienter la molécule sous l'action de ce champ. Le moment de ce dipole est le moment électrique permanent de la molécule.

La polarisation par déformation P_{def} peut elle-même être considérée comme la somme d'une polarisation P_A dite polarisation atomique, intéressant les atomes, groupes d'atomes et noyaux, et d'une polarisation P_E dite polarisation électronique, intéressant les électrons. On arrive ainsi à la formule :

$$P = P_A + P_E + P_{or}.$$

Comme le moment électrique peut se déduire immédiatement de la polarisation par orientation par la formule :

$$\mu = 0,01273 \sqrt{P_{or} \cdot T}$$

T étant la température absolue, on aura donc :

$$\mu = 0,01273 \sqrt{P - (P_A + P_E) T}.$$

Le calcul du moment électrique pourra se faire immédiatement si l'on connaît P, P_A et P_E.

P se déduit de mesures de constantes diélectriques ; P_E peut s'évaluer facilement, c'est la limite vers laquelle tend la réfraction moléculaire pour une longueur d'onde tendant vers l'infini. Il reste enfin la polarisation atomique P_A qu'on ne peut dans la plupart des cas évaluer directement. Certains auteurs lui donnent arbitrairement la valeur de 15 o/o de la polarisation électronique. Comme l'extrapolation pour une longueur d'onde infinie de la réfraction moléculaire conduit à diminuer de quelques o/o la réfraction moléculaire pour une longueur d'onde visible, l'opération totale effectuée par ces auteurs revient à diminuer de quelques o/o cette réfraction puis à lui ajouter arbitrairement 15 o/o.

Cette double opération ne pouvant se justifier d'une manière certaine, j'ai préféré, comme beaucoup d'auteurs d'ailleurs, admettre directement comme valeur de $P_A + P_E$ la valeur de la réfraction moléculaire pour la raie D, soit RMD.

Les résultats des mesures de moments donnés dans ce travail ont donc été calculés par la formule :

$$\mu = 0,01273 \sqrt{(P - \text{RMD})T}$$

ce qui revient à négliger le terme infra-rouge⁽¹⁾.

Les mesures de réfraction ont été effectuées pour tous les corps liquides étudiés sur ces corps à l'état pur. Dans le cas des solides les mesures ont été effectuées sur des solutions benzéniques.

Les mesures de polarisation ont été faites sur les corps à l'état dissous, le solvant étant le benzène, corps non polaire :

La polarisation P_2 du corps dissous est alors donnée par la formule :

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1 f_1}{f_2}$$

dans laquelle P_1 représente la polarisation du solvant pur, f_1 et f_2 respectivement les fractions moléculaires du solvant et du corps dissous dans le mélange,

P_{12} la polarisation totale du mélange, c'est-à-dire la valeur :

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \times \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{12}}$$

l'indice 12 se rapportant toujours aux propriétés du mélange des corps ; ϵ est la constante diélectrique ou pouvoir inducteur spécifique ; M_1 et M_2 sont respectivement les masses moléculaires du solvant et du corps dissous et d_{12} la densité du mélange.

L'expérience montre que la polarisation P que l'on obtient

(1) La méthode de mesure de P or. quiconsiste à étudier la variation de la polarisation totale P en fonction de la température et permet ainsi d'éliminer les valeurs de P_A et de P_E , ne peut être employée ici. En effet, presque tous les composés étudiés possèdent des liaisons mobiles telles que le moment électrique de ces corps varie avec la température.

ainsi pour le corps dissous varie avec la concentration f_2 . Il existe sans doute une interaction entre les molécules dissoutes. Quoi qu'il en soit, il faut pour obtenir une valeur correcte de la polarisation extrapoler pour une dilution infinie les valeurs de polarisation obtenues à différentes concentrations.

Une mesure de moment comporte donc :

1° Une mesure de réfraction moléculaire.

Cette mesure peut se faire : soit sur le corps pur, on mesure alors densité et indice à la même température, c'est ce qui a été fait dans la plupart des cas ; soit sur des solutions du corps lorsque celui-ci est solide.

On peut encore dans certains cas prendre directement la valeur calculée à l'aide des tables de réfractions atomiques d'Eisenlohr.

2° Des mesures de densités de solutions qui doivent être faites avec une grande précision puisque leur intérêt réside dans la différence toujours faible entre la densité du solvant pur et la densité de la solution.

3° Des mesures de constantes diélectriques de solutions qui doivent répondre pour les mêmes raisons aux mêmes exigences. Ces mesures peuvent se faire par l'emploi de plusieurs méthodes dont la plus employée et de beaucoup repose sur des mesures de capacités.

Ces mesures de capacités ont été faites au moyen d'un montage hétérodyne dont la description est donnée dans le paragraphe suivant.

B. — Appareils employés, étalonnage, précision atteinte.

Mesure des capacités.

L'appareillage utilisé pour la mesure des capacités repose sur le principe du montage hétérodyne :

Deux émetteurs d'ondes entretenues A et B sont réglés sur

une fréquence identique. Le contrôle de cette identité est fait au moyen d'un récepteur R dans lequel un léger décalage entre les deux fréquences d'émission produit immédiatement des battements audibles acoustiquement. L'invariance rigoureuse de la fréquence de l'émetteur A est obtenue au moyen d'un cristal de quartz piézoélectrique. On peut donc toujours en faisant varier la fréquence de l'émetteur B, l'amener à être rigoureusement égale à celle de A, c'est-à-dire à une valeur fixe bien déterminée : celle imposée par le cristal de quartz. L'émetteur B (voir fig. 7) comprend dans ses circuits d'une part un condensateur C_1 dont le diélectrique peut être remplacé facilement par un liquide quelconque, et d'autre part en parallèle avec celui-ci un condensateur variable étalonné C_2 . L'appareillage permet de ramener toujours la somme de ces deux condensateurs à la même valeur. A une certaine variation de la capacité du condensateur à liquide C_1 correspond donc une variation égale de celle du condensateur étalonné C_2 . On pourrait donc facilement, en choisissant C_1 et C_2 convenablement, mesurer la capacité du condensateur C_1 plein de liquide, puis celle du même condensateur vide ; d'où l'on pourrait tirer la valeur de la constante diélectrique ϵ du liquide puisque l'on a par définition :

$$\epsilon \text{ du corps N} = \frac{\text{Capacité d'un condensateur dont le diélectrique est N}}{\text{Capacité du même condensateur vide.}}$$

Pratiquement il est préférable à plusieurs points de vue d'étalonner le condensateur C_1 au moyen de liquides de constantes diélectriques connues.

Le récepteur R. — Ce peut être un appareil quelconque de T. S. F. permettant la réception sur la longueur d'onde utilisée, c'est-à-dire ici, 100 m 07. En fait le montage employé comprend deux lampes dont l'une fonctionne comme détectrice et l'autre comme amplificatrice. Les battements sont reçus dans un téléphone. Il semble inutile d'en donner le schéma de montage.

Emetteur A. — C'est un oscillateur à montage classique (fig. 6) dont la longueur d'onde est rendue rigoureusement

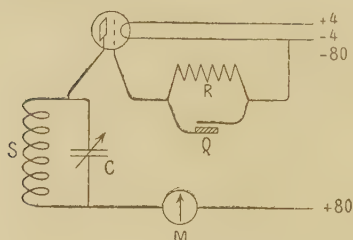


Fig. 6.

Emetteur A à contrôle par quartz.

L : Lampe A 415 Philipps.

M : Milliampèremètre.

Q : Condensateur à quartz piézoélectrique de fréquence 2997,8 kilocycles.

R : Résistance de 1 mégohm.

C : Condensateur variable de 2/1 000 de μF .

S : Self constituée par 10 spires de 8 cm. de diamètre.

constante au moyen d'un quartz piézoélectrique étalonné, de fréquence 2997,8 kilocycles à 20°.

Emetteur B. — Il fut réalisé suivant le schéma de la figure 7.

C_3 et C_4 sont des condensateurs variables qui permettent de compenser avant chaque mesure les très faibles variations qui se produisent inévitablement dans l'appareil entre deux mesures consécutives. C_3 ayant été réglé une fois pour

toutes à une certaine valeur voisine de $(C_1 + C_2)$, il suffira,

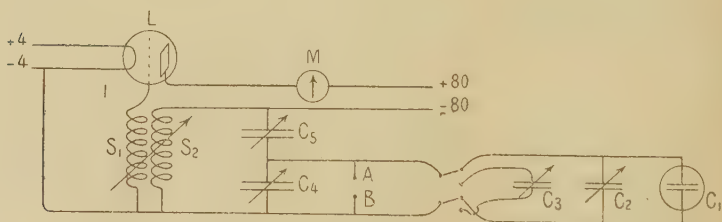


Fig. 7. — Emetteur B.

L : Lampe A 415 Philipps.

M : Milliampèremètre.

S_1 et S_2 : Selfs fortement couplées constituées par 2 bobinages de 8 spires chacun de 8 cm. de diamètre.

C_1 : Condensateur à liquide.

C_2 : Condensateur étalonné de 0,30/1 000 de μF .

C_3 , C_4 , C_5 : Condensateurs variables à air ayant respectivement pour valeur 1, 0,5 et 2 millièmes de microfarad.

après avoir mis l'inverseur I dans la position pointillée, de ramener toujours au moyen de C_4 , l'appareil à la même fréquence n . Aux points A et B peuvent être réunis, au moyen de connexions non figurées, un ou plusieurs condensateurs fixes étalonnés.

C_2 est un condensateur étalonné variable de 0,30/1 000 de microfarad. C'est un condensateur à air⁽¹⁾ formé de lames demi-circulaires, dont la position peut être repérée au moyen d'un vernier au 1/10 permettant d'apprécier le dixième de degré sur une course totale de 180°. Ce condensateur déjà étalonné au laboratoire national de radioélectricité le fut de nouveau, tout monté, au laboratoire. Sa courbe d'étalonnage (capacité en fonction de l'angle lu) est très sensiblement une droite.

C_1 est le condensateur à liquide (fig. 8). Il se compose d'un vase cylindrique annulaire en verre Pyrex contenant deux tubes de platine B cylindriques et concentriques maintenus fixes l'un par rapport à l'autre par l'intermédiaire de trois petits agitateurs alignés suivant les génératrices de ces cylindres. Deux tubulures latérales, l'une en haut et l'autre

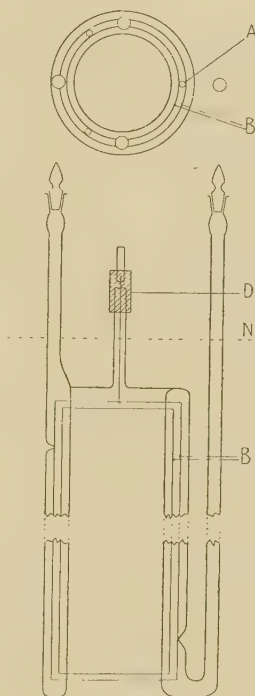


Fig. 8.

Condensateur à liquide C_1 ,
A : Petits cylindres de verre pour maintenir en place les armatures métalliques.
B : Tubes cylindriques en platine.
D : Dispositif de fixation des connexions électriques.
N : Niveau du liquide thermostatique.

(1) Il fut construit par les Etablissements : « La précision électrique ».

en bas, permettent l'introduction et l'évacuation des liquides.

Les principales caractéristiques de ce condensateur sont les suivantes : cylindres de platine : hauteur : 14 cm. Epaisseur : $4/10$ de millimètre. Diamètre moyen des deux cylindres : 3 cm. environ. Ecart moyen entre les deux cylindres (de la paroi interne du cylindre extérieur à la paroi externe du cylindre intérieur) : $5/10$ de millimètre environ. Capacité : 304 $\mu\mu\text{F}$. Volume de solution nécessaire : 40 cm^3 .

Ce condensateur est plongé et maintenu fixé dans un thermostat à huile de vaseline réglé au $1/10$ de degré. Un dispositif spécial permet de plonger le condensateur, toujours relié par des connexions rigides au montage principal, dans un autre thermostat voisin, réglé à une autre température. On peut ainsi faire rapidement deux mesures successives à deux températures différentes.

L'emploi de l'huile dans les thermostats s'est avéré supérieur à l'emploi de l'eau au point de vue fidélité générale de l'appareillage (¹). Il est à noter que, vu la grande viscosité de l'huile, la bonne régulation de tels thermostats est plus difficile à obtenir que celle de thermostats à eau.

Étalonnage. — L'étalonnage de la cellule a été fait au moyen de liquides de constantes diélectriques connues. Ont été employés dans ce but : le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Ces deux derniers liquides à titre de vérification.

Le benzène utilisé était au préalable déthiophéné par ébullition avec du chlorure d'aluminium anhydre. Après les lavages et distillation indispensables il était finalement rectifié deux fois puis séché et gardé sur du fil de sodium. La constante diélectrique admise fut : ϵ à $25^\circ = 2,273$ (34, 66).

Le sulfure de carbone « pur pour analyse » Rhône-Poulenc était agité avec du mercure suivant la vieille méthode de

(¹) Probablement à cause du faible pouvoir inducteur spécifique de l'huile vis-à-vis de celui de l'eau.

Sidot (37) puis soigneusement rectifié et séché sur de l'anhydride phosphorique (74). On a (38) :

$$\epsilon_{\text{CS}_2} \text{ à } 25^\circ = 2,633.$$

Le tétrachlorure de carbone était seulement rectifié et séché sur anhydride phosphorique. On a (38) :

$$\epsilon_{\text{CCl}_4} \text{ à } 25^\circ = 2,229.$$

Mesures d'indices et de densités de solutions.

Les mesures de densités ont été faites au moyen de fioles à densité d'environ 25 cm^3 de volume.

Les mesures d'indices ont été effectuées à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich alimenté par le même thermostat réglé au $1/10$ de degré servant aux mesures de densités.

Précision.

Du point de vue pratique :

Les mesures de constantes diélectriques sont faites à une unité près de la 3^e décimale. Les mesures de densité et d'indice à une unité près de la 4^e décimale.

Nous allons voir dans l'exemple détaillé d'une mesure à quelle précision sur le moment va nous conduire cette précision sur les mesures directes.

CHAPITRE IV

MESURES

A. — Mesure détaillée d'un moment. Erreur possible.

Prenons par exemple la mesure du moment de l'octométhylènediamine.

a) *Préparation d'une solution.* — Solvant : benzène.

On a : poids d'octométhylènediamine : 0,5159 (Masse moléculaire $M_2 = 144,173$).

Poids de benzène : 34,9055 (Masse moléculaire $M_1 = 78,047$).

D'où l'on tire : f_2 (fraction moléculaire dissoute) :

$$f_2 = \frac{0,5159}{\left(\frac{144,173}{78,047} \times 34,9055\right) + 0,5159} = 0,00794 = 794 \times 10^{-6}.$$

Donc M_{12} (Masse moléculaire moyenne du mélange) $= M_1 f_1 + M_2 f_2 = M_1 + (M_2 - M_1) f_2$.

$$M_{12} = 78,047 + (144,2 - 78) 794 \cdot 10^{-6} = 78,572.$$

b) *Mesure de la constante diélectrique de cette solution.*

Voir tableau I.

TABLEAU I

Température : 25° et 75° ± 0°1.

Liquide en expérience dans C ₁	Graduations du condensateur de compensation C ₂		Valeurs (lues sur la courbe d'étalonnage de C ₂) correspondantes de la capacité C ₂	
	à 25°	à 75°	à 25°	à 75°
Benzène pur. .	130	149,7	260 μμF	290,5 μμF
Solution. . .	121,7	143,6	247,2 »	281 »
Benzène pur. .	130	149,7		
			25°	75°
Différence entre la capacité du condensateur C ₁ plein de solvant et plein de solution. . .			ΔC ₁ : 12,8	9,5
Différence entre la constante diélectrique du solvant et celle du corps dissous : Δε = ΔC ₁ × F (*)			Δε : 0,042	0,038
Constante diélectrique de la solution : ε = ε ₁ (benzène pur) + Δε			ε : 2,315	2,207
(*) La constante d'étalonnage F, dépendant du condensateur C ₁ de mesure, est égale à :				
$\frac{1}{\text{Capacité de C}_1 \text{ à vide}} = \frac{1}{304} = 0,00329$				

c) *Mesure d'une densité.* — Méthode du flacon. Thermostat
à 25° et 75° ± 0°1.

On trouve pour la solution étudiée :

$$d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,8727 \quad d_{4^{\circ}}^{75^{\circ}} = 0,8187$$

A partir des précédents résultats expérimentaux et des formules données p. 27 on obtient :

à 25° :

$$P_{12} = \frac{1,315 \times 78,572}{4,315 \times 0,8727} = 27,44$$

et

$$P_2 = \frac{27,44 - 26,63 \times 0,9921}{794 \cdot 10^{-5}} = 127,8$$

à 75° :

$$P_{12} = \frac{1,207 \times 78,578}{4,207 \times 0,8187} = 27,53$$

et

$$P_2 = \frac{27,53 - 26,84 \times 0,9921}{794 \cdot 10^{-5}} = 113,9$$

Si l'on répète ces mesures sur plusieurs solutions de concentrations différentes et que l'on rassemble les résultats obtenus, on obtient le tableau II.

Les résultats des deux avant-dernières colonnes se rapportent aux polarisations du corps dissous. Si l'on trace la courbe de cette polarisation P_2 en fonction de la fraction moléculaire dissoute f_2 , on obtient les courbes de la figure 9.

TABLEAU II
Solutions d'octométhylènediamine dans le benzène.

N ^{os} des solu- tions	$f_3 \cdot 10^5$	M_{12}	ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$	Erreur possible sur P_2
0	0	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8188	26,63	26,84	—	—	—
1	794	78,572	2,315	2,207	0,8727	0,8187	27,44	27,53	127,8	113,9	$\pm 2,4$
2	1 112	78,782	2,329	2,218	0,8724	0,8186	27,72	27,79	124,6	112,0	$\pm 2,0$
3	1 675	79,155	2,358	2,240	0,8721	0,8185	28,28	28,28	125,1	112,8	$\pm 1,2$
4	2 235	79,525	2,385	2,260	0,8719	0,8184	28,81	28,74	123,9	111,8	$\pm 0,8$
5	3 585	80,418	2,447	2,305	0,8712	0,8181	30,04	29,80	121,5	109,3	$\pm 0,6$

Il semble que dans la plupart des cas ces courbes peuvent être pour les très faibles concentrations utilisées (max. 5 o/o), assimilées à des droites. Dans ces conditions l'extrapolation pour une concentration nulle peut se faire facilement en remarquant cependant que l'erreur possible sur P_2 augmente rapidement lorsque la concentration f_2 de la solution dimi-

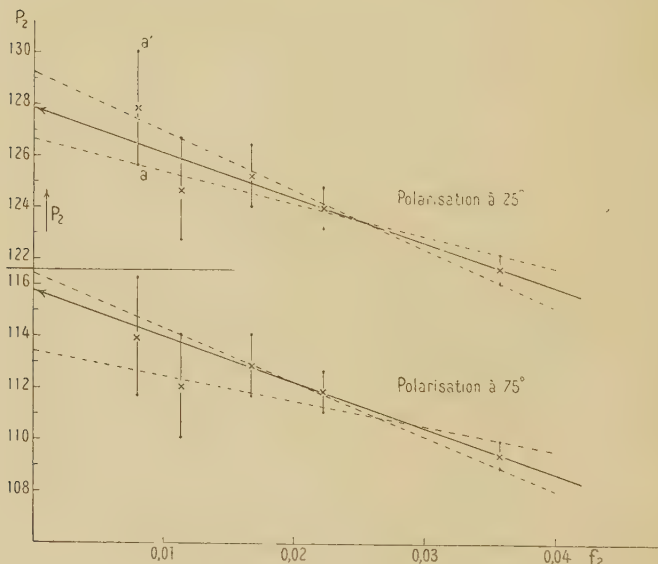


Fig. 9. — Polarisation de l'octométhylène diamine en fonction de la concentration molaire.

nue. Pour tenir compte de ce fait j'ai tracé de part et d'autre du point représentatif de P_2 , un segment de droite tel que aa' parallèle à l'axe des ordonnées est égal à cette erreur qui est elle-même calculée à partir de celles faites sur les mesures de d et surtout de ε (voir la dernière colonne du tableau II). La courbe P_2/f_2 devra en principe couper tous ces segments de droite. On voit ainsi que lorsque la dilution augmente indéfiniment P_2 25° tend vers 128 avec une erreur possible

de 2 unités au maximum. Soit $P_2 \ 25^\circ = 128 \pm 2$. De même $P_2 \ 75^\circ = 116 \pm 2,5$.

La valeur de la réfraction moléculaire pour la raie D, RMD, peut être calculée ou mesurée. Elle est égale à 45,99 soit 46,0. On a donc :

$$\mu \ 25^\circ = 0,01273 \sqrt{(128 \pm 2 - 46) \ 298} = 1,99 \pm 0,02 \text{ D.}$$

De même :

$$\mu \ 75^\circ = 0,01273 \sqrt{(116 \pm 2,5 - 46) \ 348} = 1,99 \pm 0,03 \text{ D.}$$

Comme la mesure d'un moment, faite suivant la méthode indiquée, est une mesure par différence et de plus se présente comme la racine carrée de cette différence, il est à prévoir que l'erreur relative possible diminuera beaucoup lorsque la valeur à mesurer augmentera. C'est ainsi que pour l'éthylamine dont le moment est seulement de 1,37 D., la deuxième décimale ne peut être considérée connue qu'à cinq unités près au maximum (erreur 3,5 o/o). Pour le dodécane-dinitrile au contraire, le moment de 4,95 est connu à 7 unités près de la deuxième décimale (erreur : 1,4 o/o). Le choix de l'octométhylènediamine comme exemple d'application de calcul d'erreur a été motivé par ce fait que parmi tous les composés étudiés, il est celui dont le moment se rapproche le plus du moment moyen général.

B. — Résultats des mesures.

Les mesures de polarisations et de réfractions moléculaires faites à l'occasion de ce travail ont été rassemblées dans les pages qui vont suivre. L'ordre adopté est le suivant :

Ethylènediamine, Ethylamine, diamines en C_3 , C_4 , etc.
— Propionitrile, Dinitriles en C_3 , C_4 , etc... Bromundécane-nitrile.

Toutes ces mesures ont été effectuées avec du benzène comme solvant.

TABLEAU III. — *Ethylènediamine.**Polarisation optique.*

d_4^{25} : 0,895 ; n_D^{25} : 1,4549 ; RMD mesurée : 18,21 ; RMD calculée : 18,28.

Polarisations totales à 25°, 45° et 75° ; solvant : benzène.

N ^{os}	$f_2 10^5$	M ₁₂	ε_{35}	ε_{45}	d_4^{25}	d_4^{45}	P ₁₂ 25°	P ₁₂ 45°	P ₂ 25°	P ₂ 45°
0.	0	78,047	2,273	2,229	0,8730	0,8516	26,63	26,63	—	—
1.	808	77,902	2,313	2,265	0,8729	0,8515	27,17	27,13	—	—
2.	1 466	77,784	2,345	2,295	0,8729	0,8515	27,58	27,54	92,8	88,6
3.	2 147	77,661	2,380	2,327	0,8728	0,8514	28,04	27,97	91,5	88,7
4.	3 305	77,453	2,441	2,381	0,8727	0,8514	28,80	28,68	92,5	89,1
5.	4 936	77,160	2,526	2,459	0,8726	0,8514	29,81	29,65	92,1	88,4
									91,1	88,0

N ^{os}	$f_2 10^5$	M ₁₂	ε_{75}	d_4^{75}	P ₁₂ 75°	P ₂ 75°
0.	0	78,047	—	—	—	—
1.	896	77,886	2,176	0,8188	26,84	—
2.	2 004	77,687	2,211	0,8188	27,35	84,0
3.	3 961	77,335	2,253	0,8188	27,95	82,2
4.	5 182	77,116	2,332	0,8188	29,04	82,3
			2,381	0,8188	29,68	81,7

P ₂ 25° tend vers	92,8	μ 25° =	1,90 D.
P ₂ 45°	89,8	μ 45° =	1,92 D.
P ₂ 75°	83,7	μ 75° =	1,92 D.

TABLEAU IV. — *Ethylamine.**Polarisation optique.*Calculé pour C^2H^5N : RMD = 14,858.*Polarisations totales à 25°.*

N ^{os}	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}	ε_{25}	d_4^{25}	$P_{12} 25^\circ$	$P_2 25^\circ$
0.	—	—	—	—	—	—
1.	0	78,047	2,273	0,8730	26,63	—
2.	1 901	77,420	2,318	0,8701	27,16	54,2
3.	1 943	77,406	2,318	0,8700	27,16	53,6
4.	4 427	76,587	2,371	0,8662	27,73	51,5
5.	6 857	75,785	2,422	0,8625	28,26	50,3
	8 324	75,301	2,453	0,8602	28,56	49,8

 $\mu 25^\circ = 1,37 \text{ D.} \pm 0,05$ $P_2 25^\circ \text{ tend vers } 54 \pm 3$ TABLEAU V. — *Triméthylène diamine.**Polarisation optique.*Calculé pour $C^3H^6N^2$: RMD = 22,898*Polarisations totales à 25° et 45°.*

N ^{os}	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}	ε_{25}	ε_{45}	d_4^{25}	d_4^{45}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 45^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 45^\circ$
0.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.	0	78,047	2,273	2,229	0,8730	0,8516	26,63	26,63	—	—
2.	1 435	77,990	2,348	2,295	0,8728	0,8516	27,70	27,61	101,1	94,8
3.	2 199	77,960	2,389	2,334	0,8727	0,8515	28,27	28,18	101,1	97,0
4.	3 452	77,911	2,454	2,394	0,8726	0,8515	29,15	29,03	99,4	96,0
5.	4 865	77,857	2,529	2,461	0,8725	0,8515	30,13	29,95	99,3	95,6

 $\mu 45^\circ = 1,95 \text{ D.}$ $\mu 25^\circ = 1,94 \text{ D.}$ $P_2 25^\circ \text{ tend vers } 100,5$

TABLEAU X. — Propionitrile.

Polarisation optique.

d_4^{25} : 0,776 n_D^{25} : 1,3639 RMD (mesurée) : 15,80 RMD (calculée) : 15,87.

Polarisations totales à 25° et 75°.

N°s	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}	ε_{25}	ε_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
0.	.	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8188	26,63	26,84	—	—
1.	.	77,909	2,382	2,261	0,8726	0,8184	28,16	28,17	280,5	248,2
2.	.	77,698	2,538	2,382	0,8720	0,8179	30,20	29,96	261,6	232,3
3.	.	77,622	2,593	2,426	0,8718	0,8177	30,88	30,58	256,4	229,3
4.	.	77,569	2,632	2,454	0,8716	0,8175	31,36	30,97	253,7	225,5
5.	.	77,564	2,869	2,639	0,8708	0,8168	34,06	33,42	238,8	220,2
P	5° tend vers 279		$\mu 25^\circ = 3,56$ D				$P_2 75^\circ$ tend vers 242	$\mu 75^\circ = 3,57$ D.		

TABLEAU XI. — Propanedinitrile.

Polarisations optique et totales à 25° et 75°.

N°s	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}	ε_{25}	ε_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$	RMD ₂
0	0	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8186	26,63	26,84	—	—	—
1	688	77,964	2,395	2,271	0,8739	0,8197	28,32	28,30	1,49755	26,186	—
2	1 280	77,863	2,497	2,354	0,8746	0,8204	29,65	29,53	1,49698	26,104	14,24
3	1 288	77,892	2,499	2,355	0,8746	0,8204	29,67	29,54	—	—	—
4	1 720	77,840	2,574	2,416	0,8751	0,8209	30,61	30,41	1,49622	26,038	14,68
5	2 159	77,788	2,649	2,476	0,8757	0,8215	31,51	31,22	1,49603	25,994	15,00
RMD ₂	25° tend vers 13,8		$\mu 25^\circ = 3,36$ D.				$P_2 75^\circ$ tend vers 245			$\mu 75^\circ = 3,61$ D.	15,24

TABLEAU XII. — *Butanedinitrile.**Polarisations optique et totales à 25° et 75°.*

N°s	$f_2 10^5$	M_{12}	d_4^{75}	ϵ_{25}	ϵ_{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_{23} 25^\circ$	$P_{23} 75^\circ$	n_D^{25}	RMD ₁₂	RMD ₂₃
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	0	78,047	0,8188	2,273	2,176	26,63	26,84	—	—	1,49755	26,186	—
1	502	78,057	0,8196	2,383	2,261	28,19	28,18	337	293	1,49726	26,152	19,3
2	915	78,065	0,8202	2,477	2,334	29,45	29,30	334	296	1,49698	26,123	19,3
3	1 522	78,077	0,8212	2,612	2,440	31,17	30,84	325	290	1,49669	26,085	19,6
4	1 990	78,087	0,8219	2,728	2,528	32,58	32,06	326	289	1,49631	26,050	19,3
5	2 706	78,101	0,8773	—	—	—	—	—	—	1,49603	26,007	19,6
RMD ₂ tend vers 19,5			$P_2 25^\circ$ tend vers 340	$\mu 25^\circ = 3,93$ D.			$P_2 75^\circ$ tend vers 294				$\mu 75^\circ = 3,93$ D.	

TABLEAU XIII. — *Pentanedinitrile.**Polarisation optique.*

N° s	d_4^{25} : 0,9837	n_D^{25} : 1,4340	RMD (mesurée) : 24 90	RMD (calculée) : 24,92						
<i>Polarisations totales à 25° et 75°.</i>										
	$f_2 10^5$	M_{12}	ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0 . . .	0	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8188	26,63	26,84	—	—
1 . . .	447	78,119	2,370	2,252	0,8737	0,8195	28,03	28,07	340	340
2 . . .	1 073	78,219	2,503	2,362	0,8746	0,8204	29,85	29,77	327	327
3 . . .	1 542	78,294	2,609	2,446	0,8753	0,8211	31,22	31,01	324	324
4 . . .	2 333	78,421	2,785	2,586	0,8766	0,8224	33,37	32,98	315	315
$P_2 25^\circ$ tend vers 342					$P_2 75^\circ$ tend vers 308		$\mu 75^\circ = 3,99$ D.		$\mu 25^\circ = 3,91$ D.	

TABLEAU XIV. — *Hexanedinitrile.**Polarisation optique.*

Nos	$d_{\frac{1}{2}}^{24,7}$: 0,963	$n_D^{24,7}$: 1,4372	ε_{25}	ε_{75}	d_k^{25}	d_k^{75}	RMD (mesurée) : 29,42			RMD (calculée) : 29,54		
	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}								$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 75^\circ$
0.	—	—	2,273	2,176	0,8730	0,8188	—	—	—	—	—	—
1.	374	78,159	2,347	2,237	0,8736	0,8194	26,63	26,84	—	—	—	—
2.	831	78,297	2,440	2,310	0,8743	0,8201	27,72	27,85	—	—	—	296
3.	1102	78,378	2,496	2,354	0,8748	0,8206	29,04	29,02	317	289	—	286
4.	1297	78,437	2,534	2,387	0,8751	0,8209	30,33	29,70	315	315	—	286
5.	1812	78,591	2,644	2,471	0,8759	0,8217	31,76	30,21	312	312	—	282
	$P_2 25^\circ$ tend vers 322		$\mu 25^\circ = 3,76$ D.		$P_2 75^\circ$ tend vers 295		$\mu 75^\circ = 3,87$ D.					

TABLEAU XV. — *Heptanedinitrile.**Polarisation optique.*

Nos	$d_{\frac{1}{2}}^{25}$: 0,955	n_D^{25} : 1,4468	ε_{25}	ε_{75}	d_k^{25}	d_k^{75}	RMD (mesurée) : 34,15			RMD (calculée) : 34,16		
	$f_2 \cdot 10^5$	M_{12}								$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 75^\circ$
1.	345	78 199	2,354	2,244	0,8736	0,8194	—	—	—	—	—	—
2.	568	78,297	2,410	2,287	0,8740	0,8198	27,84	27,97	377	377	—	354
3.	842	78,418	2,474	2,340	0,8745	0,8203	28,64	28,67	381	381	—	349
4.	1260	78,593	2,574	2,422	0,8751	0,8209	29,54	29,52	373	373	—	344
5.	1643	78,771	2,675	2,504	0,8759	0,8217	30,91	30,79	372	372	—	345
	$P_2 25^\circ$ tend vers 382		$\mu 25^\circ = 4,10$ D.		$P_2 75^\circ$ tend vers 356		$\mu 75^\circ = 4,26$ D.					

TABLEAU XVI. — *Nonaneditrile.*
Polarisation optique.

Nos	$f_2 \cdot 10^6$	M_{12}	ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	RMD (mesurée) : 43,45			RMD (calculée) : 43,40		
							$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
0.	0	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8188	26,63	26,84	—	—	—	—
1.	2 809	78,249	2,236	2,236	0,8734	0,8192	27,79	27,87	—	—	392	392
2.	4 664	78,383	2,299	2,277	0,8737	0,8195	28,53	28,56	438	433	394	394
3.	5 440	78,439	2,421	2,294	0,8739	0,8197	28,85	28,84	434	434	393	393
4.	9 673	78,744	2,538	2,389	0,8745	0,8203	30,52	30,37	429	429	392	392
5.	13 998	79,056	2,656	2,485	0,8753	0,8211	32,12	31,88	419	419	387	387
		$P_2 25^\circ$ tend vers 443	$\mu 25^\circ = 4,39$ D.			$P_2 75^\circ$ tend vers 397	$\mu 75^\circ = 4,47$ D.					

TABLEAU XVII. — *Décaneditrile.*
Polarisation optique.

Nos	$f_2 \cdot 10^6$	M_{12}	ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	RMD (mesurée) : 48,03			RMD (calculée) : 48,01		
							$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
1.	3 084	78,313	2,361	2,246	0,8735	0,8193	27,98	28,05	464	464	419	419
2.	5 017	78,479	2,419	2,294	0,8738	0,8196	28,84	28,85	466	466	428	428
3.	7 406	78,685	2,486	2,350	0,8741	0,8199	29,82	29,78	458	458	424	424
4.	11 104	79,003	2,593	2,439	0,8747	0,8205	31,33	31,21	449	449	420	420
5.	14,514	79,297	2,702	2,527	0,8752	0,8210	32,80	32,58	451	451	422	422
	$P_2 25^\circ$ tend vers 467		$\mu 25^\circ = 4,50$ D.			$P_2 75^\circ$ tend vers 426	$\mu 75^\circ = 4,66$ D.					

TABLEAU XVIII. — Dodécanedinitrile.

Polarisation optique.

N ^{os}	d_4^{25} : 0,898	n_D^{25} : 1,4492	M_{12}	RMD (mesurée) : 57,41			RMD (calculée) : 57,25				
				ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
<i>Polarisations totales à 25° et 75°.</i>											
0.	.	.	78,047	2,273	2,176	0,8730	0,8188	—	—	—	
1.	.	.	78,309	2,351	2,237	0,8732	0,8190	—	—	—	
2.	.	.	78,394	2,278	2,260	0,8733	0,8191	—	—	—	
3.	.	.	78,673	2,326	2,326	0,8735	0,8193	—	—	—	
4.	.	.	79,044	2,574	2,415	0,8738	0,8196	—	—	—	
5.	.	.	79,312	—	2,482	0,8740	0,8198	—	—	—	
$P_2 25^\circ$ tend vers 565			$\mu 25^\circ = 4,95$ D.			$P_2 75^\circ$ tend vers 507			$\mu 75^\circ = 5,00$ D.		
								$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
								26,63	26,84	—	—
								27,85	27,91	—	—
								28,25	28,31	558	493
								29,50	29,43	560	510
								31,13	30,91	551	500
								—	31,99	542	492
								—	—	—	492

TABLEAU XIX. — Bromo-11-undécaneitrile.

Polarisation optique.

Nos	d_4^{25} : 1,127	n_D^{25} : 1,4704	M_{12}	RMD (mesurée) : 60,96			RMD (calculée) : 60,58				
				ϵ_{25}	ϵ_{75}	d_4^{25}	d_4^{75}	$P_{12} 25^\circ$	$P_{12} 75^\circ$	$P_2 25^\circ$	$P_2 75^\circ$
<i>Polarisations totales à 25° et 75°.</i>											
1.	.	.	78,387	2,316	2,210	0,8743	0,8201	27,34	27,47	336	337
2.	.	.	78,627	2,347	2,234	0,8752	0,8210	27,84	27,91	377	336
3.	.	.	78,857	2,375	2,258	0,8761	0,8219	28,29	28,35	371	340
4.	.	.	79,199	2,421	2,291	0,8774	0,8232	29,01	28,95	373	334
5.	.	.	79,572	2,466	2,329	0,8788	0,8246	29,72	29,62	367	333
$P_2 25^\circ$ tend vers 380			$\mu 25^\circ = 3,92$ D.			$P_2 75^\circ$ tend vers 338			$\mu 75^\circ = 3,95$ D.		

TABLEAU XX

Tableau récapitulatif général.

Substances étudiées	Moment électrique à		
	25°	45°	75°
Ethylamine.	1,37		
Diamine en C ₂	1,90	1,92	1,92
» C ₃	1,94	1,95	
» C ₄	1,93	1,93	
» C ₅	1,91	1,92	
» C ₆	1,91	1,94	
» C ₈	1,99	1,99	1,99
Propionitrile	3,56		3,57
Dinitrile en C ₃ (n = 1).	3,56		3,61
» C ₄ (n = 2).	3,93		3,93
» C ₅ (n = 3).	3,91		3,99
» C ₆ (n = 4).	3,76		3,87
» C ₇ (n = 5).	4,10		4,26
» C ₉ (n = 7).	4,39		4,47
» C ₁₀ (n = 8).	4,50		4,66
» C ₁₂ (n = 10).	4,95		5,00
Bromo-11-undécanenitrile	3,92		3,95

CHAPITRE V

INTERPRÉTATIONS DES MESURES

A) Formule générale de calcul des moments des corps de formule $A - (CH^2)^n - B$.

B) Résultats immédiats des mesures de moments.

C) Moments électriques et interaction.

D'après ce que nous avons vu au premier chapitre de ce travail, les mesures de moments électriques ne nous donneront d'utiles indications sur la structure des composés du type $A - (CH^2)^n - B$ qu'autant que nous pourrons calculer la valeur du moment électrique qui correspond à une libre rotation complète de toutes les liaisons de la molécule.

Il nous faut donc établir d'abord la formule donnant un tel moment.

A. — Etablissement de la formule permettant le calcul du moment électrique d'une molécule du type $A - (CH^2)^n - B$, lorsque l'on admet une libre rotation complète des liaisons.

Soient dans l'espace 3 demi-droites OM , OM_1 , OM_2 telles que OM_1 fasse avec OM un angle θ_1 , et OM_2 avec OM_1 un angle θ_2 . Appelons γ_2 l'angle de OM avec OM_2 . Considérons le trièdre OMM_1M_2 . Si l'on appelle φ le dièdre MOM_1M_2 , on peut écrire (formule fondamentale de la trigonométrie sphérique) :

$$\cos \gamma_2 = \cos \theta_2 \cos \theta_1 + \sin \theta_2 \sin \theta_1 \cos \varphi. \quad (1)$$

Supposons maintenant que OM_2 puisse tourner librement autour de OM_1 , la valeur de l'angle θ_2 restant constante. Cette libre rotation revient à admettre que φ peut prendre avec une égale probabilité toutes les valeurs possibles de 0 à 2π . La formule (1) sera toujours valable et nous prendrons les valeurs moyennes des deux membres. En remarquant que la valeur moyenne de $\cos \varphi$ est 0,

$$\overline{\cos \varphi} = 0,$$

on aura donc :

$$\overline{\cos \gamma_2} = \overline{\cos \theta_2 \cos \theta_1} + 0 \quad (2)$$

et puisque θ_1 et θ_2 sont constants :

$$\overline{\cos \gamma_2} = \cos \theta_2 \cos \theta_1.$$

Si nous supposons de plus que OM_1 peut lui aussi tourner librement autour de OM , θ_1 restant constant, la valeur moyenne du cosinus de γ_2 restera inchangée puisque tout le système possède une symétrie de révolution autour de l'axe OM .

Si nous introduisons maintenant une quatrième demi-droite OM_3 faisant avec OM_2 un angle θ_3 et pouvant tourner librement autour de celle-ci, on pourra, en appelant γ_3 l'angle de OM avec OM_3 , appliquer la formule (2) au trièdre OMM_2M_3 . On aura :

$$\overline{\cos \gamma_3} = \overline{\cos \theta_3 \cos \gamma_2}.$$

C'est-à-dire :

$$\overline{\cos \gamma_3} = \cos \theta_3 \cos \theta_2 \cos \theta_1.$$

Si nous considérons $m + 1$ demi-droites nous aurons de même :

$$\overline{\cos \gamma_m} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 \dots \cos \theta_m. \quad (3)$$

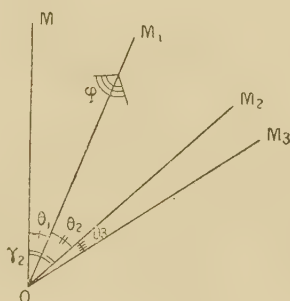


Fig. 10.

Cette formule donne donc la valeur moyenne (moyenne statistique) du cosinus de deux demi-droites OM et OM_m telles que OM₁, OM₂ ... OM_m fassent dans l'espace des angles θ₁, θ₂, ... θ_m respectivement avec OM, OM₁ ... OM_{m-1}.

Revenons maintenant au cas de la molécule A — (CH₂)ⁿ — B. Nous supposons connues les valeurs μ₁ et μ₂ des moments des groupes de liaisons C — A et C — B, ainsi que celles des angles α et β faits respectivement par les vecteurs-moments C₁A et C_nB avec la direction de valence de l'atome de carbone correspondant (On appelle souvent cet angle, angle de valence du substituant). Le problème est le suivant : Trouver la valeur moyenne $\bar{\mu}$ de la résultante de deux vecteurs C₁A (valeur μ₁) et C_nB (valeur μ₂) pouvant tourner autour de deux axes C₁L et C_nM (angles α et β) et réunis par une ligne brisée C₁, C₂, C₃ ... C_n telle que :

$$\widehat{LC_1C_2} = \widehat{C_1C_2C_3} = \widehat{C_2C_3C_4} = \dots = \widehat{C_{n-1}C_nM} = \theta \text{ (}^1\text{)}.$$

Si nous appelons γ l'angle fait entre eux par les vecteurs

C₁A et C_nB, on a pour la résultante μ :

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \gamma.$$

En passant à la libre rotation complète on aura :

$$\bar{\mu}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \overline{\cos \gamma}.$$

Pour calculer $\overline{\cos \gamma}$

nous pourrions utiliser la formule (3)_A à condition de rame-

(¹) En toute rigueur il convient de faire remarquer que la résultante des vecteurs C — H du long de la chaîne ne s'élimine d'elle-même que si l'on a soin de donner à μ₁ et à μ₂, non les valeurs absolues correspondant aux liaisons C — A et C — B, mais les valeurs que l'on mesure expérimentalement, des moments des dérivés monofonctionnels soient μ R — A et μ R — B, R désignant un radical alcoyle. Voir pour plus de détails les explications données page 68.

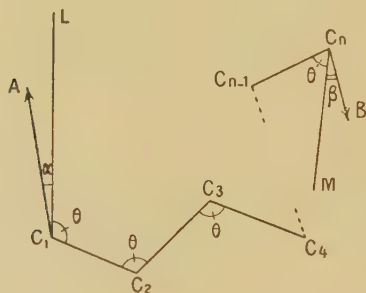


Fig. 11.

ner tous les vecteurs et segments de droite au point C_1 par exemple. Il nous suffit de remplacer dans cette formule les angles θ_1, θ_2 , etc., par les angles correspondants. On voit aussitôt que l'on a :

$$\begin{array}{ll} \theta_1 = \alpha & \theta_{m-1} = \pi - \theta \\ \theta_2 = \theta & \theta_m = \beta \\ \theta_3 = \pi - \theta & \end{array}$$

donc :

$$\begin{aligned} \overline{\cos \gamma} &= \cos \alpha \cos \theta \cos (\pi - \theta) \dots \cos (\pi - \theta) \cos \beta \\ &= \cos \alpha \cos \beta \cos^{n-1}(\pi - \theta) \cos \beta \\ &= -\cos \alpha \cos \beta \cos^n(\pi - \theta). \end{aligned}$$

Dans le cas d'une chaîne carbonée pour laquelle $\theta =$ angle intervalentiel du carbone $= 109^\circ 28'$:

$$\cos (\pi - \theta) = \cos 70^\circ 32' = 0,333.$$

En fin de compte on a donc :

$$\overline{\mu^2} = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha \cos \beta (0,333)^n \quad (4)$$

Applications. — Pour des chaînes réduites à 1 ou 2 atomes de carbone ($n=1$ ou $n=2$) on retrouve les formules déjà données pour ces composés par d'autres auteurs (24, 78).

De même pour un grand nombre d'atomes de carbone le terme au cosinus devient nul et l'on a :

$$\overline{\mu^2} = \mu_1^2 + \mu_2^2.$$

Si les deux substituants A et B sont identiques la formule générale (4) devient :

$$\overline{\mu^2} = \mu_1^2 [2 - 2 \cos^2 \alpha (0,333)^n] \quad (5)$$

B. — Résultats immédiats des mesures de moments.

Pour pouvoir calculer le moment théorique d'un composé tel que $A - (CH^2)^n - A$, nous avons vu au paragraphe précédent (formule 5) qu'il nous suffit de connaître la

valeur μ_1 du vecteur-moment C — A ainsi que la valeur α de l'angle de valence du substituant A.

La valeur de μ_1 nous est donnée directement par l'expérience. Elle est égale à la valeur du moment électrique du composé monofonctionnel aliphatique correspondant R — A, formule dans laquelle R représente un radical alcoyle quelconque. Nous admettons comme exacte cette conséquence de la théorie qui prévoit que la valeur du moment d'un composé monofonctionnel ne dépend ni de la longueur, ni de la ramification de la chaîne carbonée qui le porte. Il s'ensuit que tous les termes d'une série de composés monofonctionnels homologues doivent posséder des moments électriques égaux.

Des travaux poursuivis par différents auteurs sur des séries de composés homologues dont la fonction comprend un ou plusieurs atomes, ont assez exactement confirmé cette hypothèse si l'on a soin cependant de considérer à part le premier terme de chaque série dont le moment, comme la plupart des autres propriétés physiques d'ailleurs, est souvent aberrant. On peut citer en particulier les travaux de Cowley et Partington sur les bromures et les iodures (18) (fonctions à 1 atome) et les nitriles (17), de Ghosh (29) sur les alcools (fonctions à 2 atomes).

Cette règle semble se vérifier même dans le cas des composés dont la fonction comporte une possibilité de rotation interne. C'est le cas par exemple des chlorosulfites R — O — S = O ainsi que semblent le prouver des travaux



personnels (69, 70), et peut-être aussi celui des esters (61). Quoi qu'il en soit, nous admettons que la valeur de μ_1 est égale au moment du composé monofonctionnel en C₂ ou C₃ par exemple.

Diamines. — La valeur de μ_1 est 1,37 D., moment de l'éthylamine. La valeur de l'angle fait par le vecteur-moment



avec la direction CN nous est inconnue et nous n'avons aucun moyen simple de la déterminer. Il nous faudrait par exemple mesurer le moment électrique d'un composé tel que $\text{H}^2\text{N} - \text{CH}^2 - \text{NH}^2$, mais ce composé n'est pas connu et les tentatives qui ont été faites pour l'obtenir pur ont échoué. Nous pourrions cependant admettre que cet angle est à peu près le même en série aliphatique qu'en série aromatique. Or cet angle fut déterminé en cette série à partir de diffé-

TABLEAU XXI. — *Moments des diamines.*

Composés étudiés	Moments mesurés			Moments calculés		
	μ 25°	μ 45°	μ 75°	libre rotation	moment maximum possible	moment minimum possible
Ethylamine.	1,37 ⁽¹⁾	—	—	—	—	—
Diamine en C ₂ .	1,90 ⁽²⁾	1,92	1,92	1,88	2,74	0
» C ₃ .	1,94	1,95	—	1,92	»	»
» C ₄ .	1,93	1,93	—	1,94	»	»
» C ₅ .	1,91	1,92	—	1,95	»	»
» C ₆ .	1,91	1,94	—	1,95	»	»
» C ₈ .	1,99	1,99	1,99	1,95	»	»

⁽¹⁾ Ghosh et Chatterjee (30) en étudiant l'éthylamine à l'état gazeux, ont trouvé un moment de 0,99 D. Hojendahl (37) en opérant soit à l'état gazeux, soit en solution benzénique a trouvé un moment de 1,31 D.

⁽²⁾ Zahn (79) dans des mesures très précises a trouvé en opérant à l'état gazeux un moment de 1,96 D. à 82°. La polarisation totale trouvée par cet auteur correspond à 102,6 à 25°. Pour pouvoir comparer entre elles les mesures de Zahn et les miennes, on peut extrapoler ces dernières de l'état dissous à l'état gazeux en utilisant une formule empirique quelconque. Si l'on emploie par exemple la formule de Muller (45) :

$$\frac{(P - \text{RMD})_{\text{solvant}}}{(P - \text{RMD})_{\text{gaz}}} = 1 - 0,075 (\epsilon - 1)^2$$

ϵ étant la constante diélectrique du solvant, on trouve, comme polarisation à 25°, 103 2, ce qui correspond à une différence de 0,6 o/o entre les deux déterminations.

rents composés tels que la parachloraniline et l'on a obtenu comme valeur moyenne 42° environ (3). D'ailleurs une assez forte erreur sur cet angle n'entraîne qu'une erreur tout à fait négligeable sur la valeur calculée du moment, erreur qui devient pratiquement nulle dès que n dépasse la valeur 3.

En appliquant alors la formule (5) on obtient les nombres portés dans la cinquième colonne du tableau XXI. Les deux dernières colonnes sont relatives aux moments calculés en admettant une position fixe des différents atomes de la molécule, position correspondant soit au maximum, soit au minimum de moment possible.

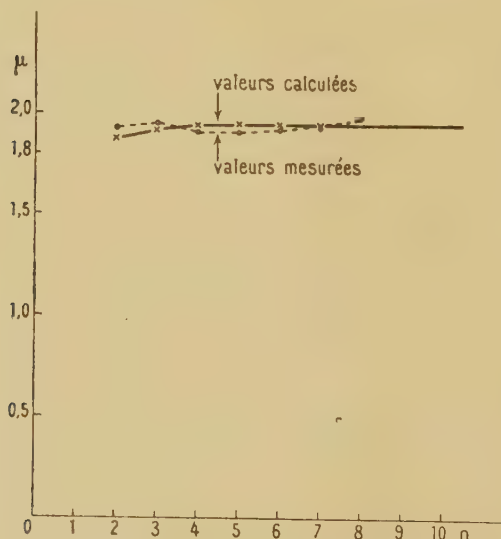


Fig. 12. — Moments des diamines $\text{H}^2\text{N} - (\text{CH}^2)^n - \text{NH}^2$.

On peut alors tracer les courbes qui représentent en fonction du nombre n d'atomes de carbone, d'une part le moment théorique correspondant à la libre rotation complète, d'autre part le moment réel mesuré. La presque coïn-

cidence de ces deux courbes conduit à penser que les molécules de diamines sont effectivement en état de libre rotation complète des liaisons (fig. 12).

Cette conception est de plus en accord avec ce fait qu'une élévation de température de 50° ne modifie le moment que d'une quantité inférieure aux erreurs d'expérience. On a vu en effet au chapitre premier que le moment dépendrait de la température si l'on avait affaire à des liaisons partiellement bloquées.

Nous sommes donc conduits à admettre, à la suite de l'hypothèse très vraisemblable indiquée p. 12 que l'interaction des groupements amine l'un sur l'autre peut être considérée comme nulle dans toutes les diamines en général et déjà dans l'éthylène diamine en particulier.

Dinitriles. — Le problème du calcul du moment électrique correspondant à la libre rotation complète est très simplifié dans ce cas par le fait que le groupement $\text{—C}\equiv\text{N}$ est un groupement « linéaire » ainsi qu'on peut le prévoir et que l'ont montré les mesures sur les dérivés bisubstitués aromatiques. L'angle est donc nul et l'on a : $\mu_1 = 3,56$; $\alpha = 0$.

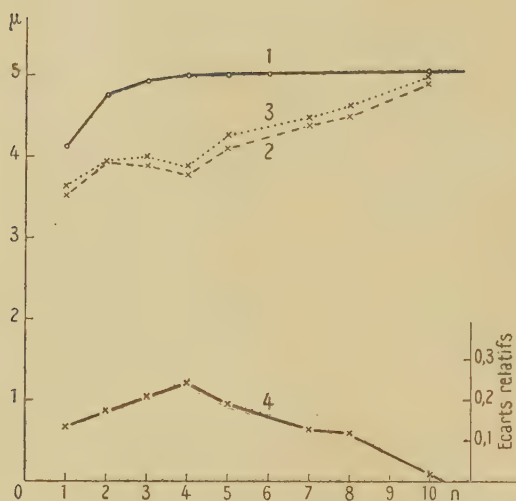
Comme dans le cas des diamines, j'ai rassemblé dans le tableau XXII d'une part les valeurs mesurées et d'autre part les valeurs calculées (1).

Ici encore nous pourrions tracer les courbes des moments en fonction du nombre n d'atomes de carbone.

Ces deux courbes sont dans ce cas tout à fait différentes et tant que n n'a pas atteint la valeur de 10, la courbe 2 des moments pratiques est très au-dessous de la courbe 1 qui correspond à la libre rotation (fig. 13).

On est donc en droit de conclure que les dinitriles de

(1) Dans la suite de cet exposé, j'appellerai souvent moment (ou valeur) calculé ou théorique, sans autre spécification, la valeur du moment calculée en admettant l'hypothèse de la libre rotation complète de toutes les liaisons.

Fig. 13. — Moments des dinitriles $\text{CN} - (\text{CH}_2)^n - \text{CN}$.

Courbe 1 : valeurs calculées.

Courbe 2 : valeurs mesurées à 25°.

Courbe 3 : valeurs mesurées à 75°.

Courbe 4 : écarts relatifs.

TABLEAU XXII. — Moments des dinitriles.

Corps étudiés	Valeurs de n	Moments mesurés		Moments calculés			Ecart relatif
		μ 25°	μ 75°	Libre rotation	Moment maximum	Moment minimum	
Propionitrile		3,56 ⁽¹⁾	3,57	—	—	—	—
Dinitrile en C_3	1	3,56	3,61	4,11	4,11	4,11	0,13
» C_4	2	3,93	3,93	4,75	6,71	0	0,17
» C_5	3	3,91	3,99	4,94	7,12	0	0,21
» C_6	4	3,76	3,87	5,01	»	»	0,25
» C_7	5	4,10	4,26	5,03	»	»	0,19
» C_8	7	4,39	4,47	»	»	»	0,13
» C_{10}	8	4,50	4,66	»	»	»	0,11
» C_{12}	10	4,95	5,00	»	»	»	0,02

(¹) Cowley et Partington (17) trouvent μ 20° = 3,57, en très bon accord avec cette mesure.

faible poids moléculaire ne sont pas en état de libre rotation et possèdent probablement des liaisons partiellement bloquées. Le fait que les moments mesurés sont toujours plus petits que les moments calculés peut s'expliquer simplement si l'on admet que toute interaction entre groupements identiques tend à donner à ces groupements une orientation opposée. La valeur moyenne du moment que l'on mesure sera donc comprise entre la valeur correspondant à la libre rotation et valeur zéro correspondant à une orientation rigoureusement opposée des groupements. Ce moment sera donc plus petit que le moment calculé en admettant une libre rotation complète.

L'existence des liaisons partiellement bloquées est confirmée par ce fait qu'une élévation de température de 50° entraîne une augmentation de moment supérieure aux erreurs d'expérience. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par une augmentation de la liberté de rotation en fonction de la température.

Le cas du dinitrile en C_3 ($n = 1$) est un peu particulier. Le moment que l'on calcule en admettant n'importe quelle structure est en effet toujours de 4,11 D., alors que la mesure donne 3,56 D. On est donc conduit à penser que dans ce cas la grande proximité des deux groupements CN entraîne, soit une déformation, calculable d'ailleurs, des angles intervalentiels des atomes, soit une induction très forte entre les vecteurs-moments, induction dont nous avons parlé au chapitre premier.

On remarque d'autre part que, lorsque n augmente, la courbe des valeurs mesurées tend vers celle des valeurs calculées. L'interaction devant diminuer lorsque la distance entre groupements augmente, cette convergence des deux courbes n'a donc rien que de très normal, et s'explique tout naturellement.

Il semble plus difficile de comprendre la raison de l'existence d'un minimum aux environs de $n = 4$ (6 atomes de

carbone en chaîne au total). Au lieu de raisonner directement sur les courbes des valeurs mesurées et calculées, il nous a semblé préférable de tracer la courbe représentant en fonction de n la valeur de la différence relative $\frac{\mu_{\text{calc.}} - \mu_{\text{mes. } 25^\circ}}{\mu_{\text{calc.}}}$. On trouvera cette valeur que l'on peut appeler « écart relatif » dans la dernière colonne, du tableau XXII et la courbe correspondante porte le n° 4 sur la figure 13. Il semble logique de considérer cette valeur comme une fonction de l'interaction entre groupements CN. Sans pour cela admettre qu'il y ait un rapport simple entre cette valeur et l'interaction, on peut penser cependant que dans une même série de composés, une augmentation de l'interaction correspond à une augmentation de cette valeur et réciproquement.

Si l'on admet cette hypothèse, l'examen de la courbe 4 montre que l'interaction passe pour $n = 4$ par un maximum très net.

Il ne peut s'agir semble-t-il d'une impureté accidentelle, car en plus des soins apportés à la purification du dinitrile adipique, les quelques autres propriétés physiques mesurées (réfraction moléculaire, densité) correspondent bien à celles que l'on peut déduire du calcul ou d'une interpolation entre les propriétés des termes homologues.

De même l'allure de la courbe 4 exclut elle aussi la possibilité d'un « accident ». Elle est constituée sensiblement en effet par deux segments de droite se coupant pour $n = 4$.

Il aurait pu se faire enfin que les nitriles étudiés soient plus ou moins polymérisés ou associés dans le benzène employé comme solvant pour les mesures de polarisation. En principe le fait d'extrapoler les mesures de P_2 pour une concentration f_2 nulle, doit éliminer cette cause d'erreur, mais il m'a semblé plus sûr de vérifier cependant l'état de ces nitriles. Dans ce but j'ai effectué leur cryoscopie dans le benzène. L'extrapolation pour une concentration nulle de

mesures faites à faibles concentrations, et qu'il semble inutile de rapporter ici en détail, conduit aux poids moléculaires suivants :

TABLEAU XXIII

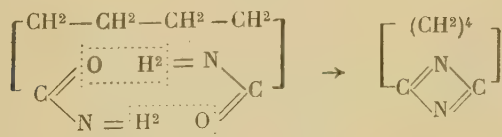
Cryoscopie des dinitriles.

Nombre total d'atomes de								
carbone	3	4	5	6	7	9	10	12
Nombre n	1	2	3	4	5	7	8	10
Poids moléculaire trouvé.	66	80	92	106	120	154	157	188
Poids moléculaire calculé	66	80	94	108	122	150	164	192

On voit que les dinitriles ont un poids moléculaire normal dans le benzène et que par conséquent le maximum pour $n = 4$ (terme en C^6) n'est pas imputable à des phénomènes de polymérisation ou d'association.

Une explication possible peut être trouvée par l'enroulement de la chaîne carbonée sur elle-même, hypothèse déjà envisagée dans d'autres cas par différents auteurs et plus ou moins rejetée par beaucoup d'autres. Elle se heurte cependant entre autres raisons au fait qu'on ne retrouve pas pour 10 ou 12 atomes de carbone un nouveau maximum comme un enroulement en spirale semblerait l'exiger.

On pourrait considérer aussi que le dinitrile adipique que l'on prépare par déshydratation de la diamide possède un pourcentage plus ou moins important d'une forme cyclique telle que celle-ci :



Une telle forme posséderait vraisemblablement un très petit moment susceptible de diminuer le moment moyen

général mesuré. Une structure identique (au nombre d'atomes de carbone et à la double liaison près) fut invoquée et presque démontrée par Bruylants (14) dans le cas du dinitrile maléique. Dans le cas du nitrile adipique, la bonne concordance des réfractions moléculaires trouvée et calculée avec une formule normale (trouvée : 29,42 ; calculée : 29,54) donne cependant à penser que cette hypothèse est peu vraisemblable.

Il convient probablement de rattacher plutôt ce phénomène à un grand nombre d'autres déjà maintes fois signalés et dont l'ensemble reste d'ailleurs plus ou moins inexpliqué. Des travaux de différents auteurs il résulte en effet qu'un grand nombre de propriétés physico-chimiques et même quelquefois biochimiques ⁽¹⁾ de séries homologues témoignent pour 5 ou 6 atomes de carbone d'une anomalie ou d'un changement d'allure.

Parmi tous les travaux qui ont conduit à cette constatation, j'indiquerai simplement les travaux de M. Carré (16) sur les mobilités des radicaux alcoyles dans leurs chlorosulfites et leurs chloroformiates, ceux de Mme Ramart (53), sur l'absorption des cétones, des acides, etc. et surtout la compilation générale d'un grand nombre de travaux faite par B. Lee. Cet auteur a groupé dans un mémoire paru en 1927 (39) un grand nombre de faits concernant les séries d'homologues (acides gras saturés, leurs sels, carbinols, etc...) et relatifs à 32 propriétés les plus diverses (viscosité, solubilité, tension superficielle, rotation magnétique, toxicité, etc...). Il a constaté pour toutes ces propriétés des anomalies portant sur l'un ou plusieurs des termes comprenant 5 (ou quelquefois 6), 10 et 15 atomes de carbone. Il semble alors normal d'attribuer l'existence d'un minimum sur la courbe de moments des dinitriles, à la même cause que celle de tous les précé-

(1) Voir par exemple l'étude du pouvoir bactéricide des alcoylrésorciques (20) qui passe par un maximum lorsque l'alcoyl contient 6 atomes de carbone.

dents phénomènes. Cette cause nous échappe encore pour le moment.

Mais si nous sommes en présence d'un phénomène très général, comment se fait-il que nous ne l'ayons pas rencontré dans le cas des diamines? Un examen plus attentif de la courbe des moments dans ce cas nous montre cependant un léger minimum aux environs de $n = 5.6$. S'il n'en avait pas été parlé dans l'étude des diamines, c'est que l'ordre de grandeur de la différence d'ordonnées du minimum et des parties voisines de la courbe (0,02 et 0,08 D.) est le même que celui des erreurs d'expérience.

Il n'y aurait donc, quant au minimum de moment vers 6 atomes de carbone, qu'une différence de grandeur entre le cas des diamines et celui des dinitriles, mais ce minimum existerait dans les deux séries de composés.

Ce minimum correspondant à 5-6 atomes de carbone se retrouve d'ailleurs dans une autre étude de moments en fonction du nombre n dans les composés du type $A - (CH_2)^n - A$. Cette étude faite dans la série des diphenylalcanes ($A = C_6H_5$) conduit à une courbe à léger minimum que l'on trouvera page 65 (figure 17).

Bromo-11-undécanenitrile. — Les moments pratiquement mesurés sont de 3,92 D. à 25° et de 3,95 D. à 75°. Or le moment calculé en admettant $\mu_1 Br = 1,88$ et $\mu_1 CN = 3,56$ est de 4,02 D. Il y a donc beaucoup de chances pour que la molécule de bromoundécanenitrile soit en état de libre rotation complète et qu'il n'y ait par conséquent aucune interaction entre les deux fonctions CN et Br séparées par 10 atomes de carbone.

C. — Moments électriques et interaction.

Nous avons vu à la fin du chapitre premier que deux auteurs, Riedinger, tout récemment, et surtout Smyth et ses

collaborateurs, il y a quelques années, avaient effectué des travaux analogues aux miens dans d'autres séries d'homologues de formule $A - (CH^2)^n - A$. Avant d'essayer de concilier les travaux de ces auteurs avec les miens, il est utile d'en donner connaissance. Il semble que la meilleure manière de présenter les résultats qu'ils ont obtenus soit d'utiliser des représentations graphiques analogues à celles employées dans le cas des diamines et celui des dinitriles. Je porterai donc dans chaque série sur le même graphique : d'une part la courbe des valeurs de moments mesurées par ces auteurs à une certaine température en fonction du nombre n d'atomes de carbone ; d'autre part la courbe des valeurs que l'on peut calculer en admettant un état de libre rotation complète de toutes les liaisons, d'après la formule donnée page 53. La valeur μ_1 du moment du composé monofonctionnel correspondant à chaque série et qui a servi au calcul du moment théorique, est, soit celui mesuré directement par l'auteur, soit la valeur qui semble la plus probable ⁽¹⁾.

Les graphiques obtenus se rapportent aux dibromures (60) (63), diesters (61) ⁽²⁾, diols (62) (63) et diphénylalcannes (54) ⁽³⁾.

L'examen de ces courbes, y compris celles relatives aux diamines et aux dinitriles conduit aux constatations immédiates suivantes :

a) A part le minimum dont il fut déjà question dans le cas des dinitriles et se situant pour des valeurs de n égales à 4 ou 5, un changement d'allure de la courbe apparaît pour n égal

⁽¹⁾ Les valeurs utilisées sont les suivantes :

μ_1 bromure : pour le terme en C_1 : 1,8	μ_1 alcool : 1,81
pour les autres termes : 1,9	
μ_1 ester : pour le terme en C_1 : 1,9	μ_1 phényl : 0,4
pour les autres termes : 1,8	

⁽²⁾ Le groupement ester semble (61), comme le groupement acide, posséder une rigidité complète, ce qui permet de lui attribuer un vecteur-moment unique bien déterminé.

⁽³⁾ Quelques mesures faites sur les dichlorures (76, 77) ne sont pas reproduites car la série en est très incomplète.



Fig. 14.
Moments des dibromures
 $\text{Br}-(\text{CH}_2)^n-\text{Br}$.

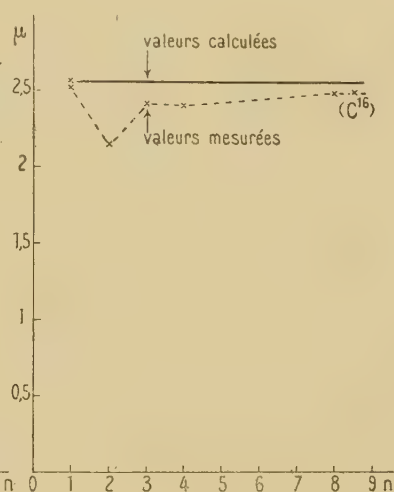


Fig. 15.
Moments des diesters
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-(\text{CH}_2)^n-\text{COOC}_6\text{H}_5$.

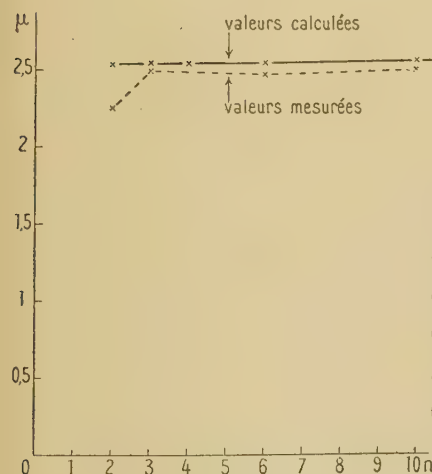


Fig. 16.
Moments des diols
 $\text{OH}-(\text{CH}_2)^n-\text{OH}$.

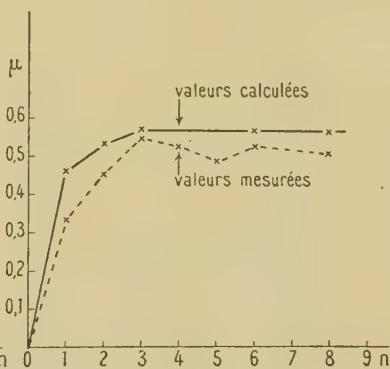


Fig. 17.
Moments des diphenylalcane
 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)^n-\text{C}_6\text{H}_5$.

à 2 et se traduit soit par un minimum, soit par une variation de la pente. Ce n'est en effet qu'à partir de 2 atomes de carbone dans la chaîne, ainsi que nous l'avons vu au chapitre premier, que se manifeste l'influence de la libre rotation des liaisons C — C sur le moment. Nous sommes donc en présence d'un nouveau phénomène et il serait plus exact de ne considérer la courbe de μ en fonction de n que pour des valeurs de n égales ou supérieures à 2.

b) Les valeurs de moments mesurées sont toujours inférieures ou égales aux valeurs calculées. L'explication donnée précédemment pour les dinitriles est encore valable pour les autres séries.

c) Certains composés comme les diamines, les diols, ont des moments mesurés et calculés sensiblement égaux. L'interaction entre ces groupements est donc faible ou nulle. Dans le cas des dibromures, des dinitriles il y a une grande différence entre ces deux valeurs, du moins lorsque n est assez petit; il y aurait donc interaction bien plus forte. Dans le but de chiffrer même approximativement ces interactions nous allons calculer pour toutes ces courbes « l'écart relatif » entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées, « écart relatif » dont nous avons déjà fait usage dans le cas des dinitriles ⁽¹⁾.

On arrive ainsi au tableau XXIV dans lequel les dérivés bisubstitués considérés sont classés en commençant par celui pour lequel l'influence entre les deux groupements A se fait sentir le plus loin dans la chaîne carbonée (c'est le cas des dinitriles pour lequel l'écart relatif n'est réduit à 0 que pour des valeurs de n plus grandes que 8), puis en continuant suivant le même ordre. Ce classement coïncide d'ailleurs à peu près ⁽²⁾ avec celui que l'on obtient en rangeant pour chaque valeur de n les écarts relatifs par ordre de valeur décroissante.

⁽¹⁾ Voir page 60.

⁽²⁾ La seule différence réside en l'intervention pour les trois premiers termes entre les dinitriles et les dibromures.

TABLEAU XXIV. — *Ecart relatifs* ⁽¹⁾.

$$\left(\frac{\mu \text{ calc.} - \mu \text{ mes.}}{\mu \text{ calc.}} \right)$$

Composés	Moment μ_1 du composé monofonctionnel R — A	Valeurs de n									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dinitriles . . .	3,6	0,13	0,17	0,21	0,25	0,19	—	0,13	0,11	—	0
Dibromures . . .	1,9	0,34	0,40	0,23	0,25	0,15	0,11	—	—	0	0
Diphénylalcane- nes ⁽²⁾ . . .	0,4	0,4	0,2	0	0	0	0	—	0	—	—
Diesters . . .	1,8	0	0,17	0	0	—	—	—	—	—	—
Diols . . .	1,8	—	0,11	0	—	—	0	—	—	—	0
Diamines . . .	1,4	—	0	0	0	0	0	—	0	—	—
Carbures saturés	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

⁽¹⁾ Vu la grande erreur possible sur ces écarts relatifs, les valeurs inférieures ou égales à 0,05 ont été portées dans ce tableau comme égales à zéro.

⁽²⁾ En raison du très faible moment des diphénylalcanes (0,3 à 0,6 D.) ces écarts sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience et l'on ne peut discuter sur ces valeurs.

On voit sur le tableau XXIV que les écarts relatifs et partant l'interaction entre les groupements sont très différents quand on passe d'une série de composés à une autre série.

Au premier abord il semble logique d'admettre que si cette interaction est d'ordre purement électrostatique elle doit être la conséquence du champ créé par les dipôles terminaux. Comment se fait-il alors que des composés tels que les dibromures et les diols pour lesquels les moments des groupes terminaux sont voisins (respectivement 1,9 et 1,8 D.) accusent de telles différences au point de vue interaction moléculaire?

La raison en est sans doute au fait que ces valeurs μ_1 des moments des groupes terminaux (moments des dérivés monofonctionnels) ne sont en fait que des valeurs relatives. En effet les carbures saturés possèdent un moment nul, résultant de l'exacte compensation interne des vecteurs C—H. Un composé monofonctionnel peut être considéré comme un

dérivé monosubstitué et le calcul de son moment peut se faire par remplacement d'un vecteur C—H par un vecteur C—A. Si les deux vecteurs C—A et C—H ont la même direction (cas d'un substituant linéaire tel que Cl, Br, CN, C⁶H⁵, etc.) on aura :

$$\mu_1 = \mu_{R-A} = \mu_{C-A} - \mu_{C-H}$$

et par conséquent :

$$\mu_{C-A} = \mu_1 + \mu_{C-H} = \mu_1 + a \quad (1)$$

en appelant a le moment de la liaison C—H.

Si les deux vecteurs font un angle α (cas d'un substituant angulaire tel que OH, NH², COOC²H⁵, etc.) le calcul (1) montre que l'on aura :

$$\mu_{C-A} = \sqrt{\mu_1^2 + a^2 + 2a\mu_1 \cos \alpha} \quad (2)$$

formule générale dont un cas particulier ($\alpha = 0$) nous redonne la formule (1).

Il nous faut donc connaître la valeur a de la liaison C—H. Comme cette valeur a s'élimine toujours dans les calculs, nous n'en avons pas tenu compte comme presque tous les

(1) Le vecteur-moment μ_1 du monodérivé à substituant angulaire d'angle α peut être décomposé en deux composantes de valeur :

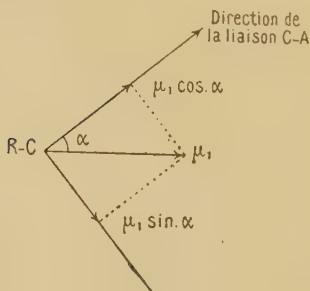


Fig. 18.

$\mu_1 \cos \alpha$ et $\mu_1 \sin \alpha$.

La valeur réelle du moment de groupe μ_{C-A} sera la résultante de deux vecteurs, l'un dans la direction de la liaison C—A de valeur

$$\mu_1 \cos \alpha + a,$$

l'autre perpendiculaire à cette direction de valeur inchangée $\mu_1 \sin \alpha$.

On aura donc bien :

$$\begin{aligned} \mu_{C-A}^2 &= (\mu_1 \cos \alpha + a)^2 + \mu_1^2 \sin^2 \alpha \\ &= \mu_1^2 + a^2 + 2a\mu_1 \cos \alpha, \end{aligned}$$

auteurs d'ailleurs. En réalité les quelques auteurs, Allard (1), Smallwood (80), Trieschmann (81), Timm et Mecke (82), Fuchs et Donle (28), qui se sont occupés de la question en faisant appel à des techniques ou à des raisonnements tout à fait différents arrivent à des résultats souvent assez divergents.

Il semble cependant que l'on puisse considérer que la liaison C — H possède un très petit moment de l'ordre de 0,3 D., l'hydrogène étant négatif. On aurait donc :

$$\mu_{C-H} = a = +0,3 \text{ D.}$$

le signe plus signifiant que dans la liaison C — H l'atome de gauche (C) est positif vis-à-vis de l'atome de droite (H).

Nous aurons donc les valeurs réelles des moments de liaisons ou de groupes en employant la formule (2) dans laquelle a sera remplacé par + 0,3. Si l'on classe les dérivés bisubstitués suivant les valeurs absolues décroissantes de ces moments réels de liaisons ou de groupes on obtient la liste indiquée dans la première colonne du tableau XXV. Or on

TABLEAU XXV

Composés		Moment et angle du composé monosubstitué		Moment réel μ_{C-A} de liaison ou de groupe
Bisubstitués	Mono- substitués	μ_1	α° (1)	
A — (CH ²) ⁿ — A	R — A			
Dinitriles . . .	R — CN	+ 3,6	0°	+ 3,9
Dibromures . . .	R — Br	+ 1,9	0°	+ 2,2
Diesters . . .	R — COO ¹ . ² H ³	+ 1,8	60°	+ 1,9
Diols . . .	R — OH	— 1,8	88°	— 1,8
Diamines . . .	R — NH ²	— 1,4	42°	— 1,2
Carbures saturés .	R — H	0	0°	— 0,3
Diphénylalcanes .	R — C ⁶ H ⁵	— 0,4	0°	— 0,1

(1) Valeurs angulaires tirées du livre de Fuchs et Wolf (26) à la page 365.

peut remarquer que l'ordre de cette liste est presque identique à celui du tableau précédent. La seule différence réside dans la place des diphénylalcane, mais nous avons vu qu'étant donné la très faible valeur du moment de ces composés (0,3 à 0,6 D.) les écarts de moment observés sont de l'ordre de grandeur des erreurs possibles. Il n'y a donc pas lieu d'en tenir compte. Dans un tel classement on voit que les valeurs réelles des moments de liaisons différencient cette fois nettement diols et dibromures (ces valeurs respectives sont 1,8 et 2,2).

Il semble donc que l'interaction au point de vue électrique entre deux groupements identiques est d'autant plus forte et se fait sentir d'autant plus loin dans la chaîne carbonée que le moment partiel correspondant à ces groupements est lui-même plus grand.

A vrai dire ce résultat n'a rien qui puisse nous surprendre puisque l'énergie potentielle réciproque ou énergie d'interaction de deux dipôles peut s'exprimer sous la forme (27) :

$$U = K \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (3)$$

formule dans laquelle U désigne l'énergie d'interaction des groupements dipolaires terminaux, r la distance entre ces groupements, μ_1 et μ_2 leurs moments et K une constante. Aussi est-il naturel de retrouver expérimentalement que l'interaction, donc l'énergie d'interaction entre groupements terminaux varie dans le même sens que les moments dipolaires de ces groupements.

Il aurait été intéressant de préciser et de recouper quantitativement ces résultats au moyen de la formule (3). Mais il faut remarquer que vu l'état d'imprécision dans lequel nous sommes en ce qui concerne les limites de l'interaction et l'interaction elle-même, nous n'en pourrions rien tirer de certain. La seule vérification que nous puissions exiger de la formule (3) est de n'être pas en désaccord complet avec les

résultats indiqués et leur interprétation. Il n'en est rien. En effet dans cette formule la constante K , différence de produits de sinus et de cosinus, est voisine de l'unité. On a donc approximativement :

$$U = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}.$$

D'autre part l'énergie d'agitation thermique U' pour un système possédant un degré de liberté est donnée par la relation :

$$U' = \frac{kT}{2}$$

formule dans laquelle k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Enfin il est normal de supposer que l'on aura possibilité de libre rotation lorsque l'énergie d'agitation thermique sera très supérieure à l'énergie d'interaction, ce que l'on peut écrire :

$$\frac{kT}{2} \gg \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}.$$

D'où l'on tire :

$$r > \sqrt[3]{\frac{2\mu_1 \mu_2}{kT}}.$$

Appliquons ce résultat au cas des dinitriles par exemple. En prenant $\mu_1 = \mu_2 = 4 \times 10^{-18}$ u. e. s. c. g. s. ; $T = 300$ K (27° C) et $k = 1,37 \times 10^{-16}$, on obtient :

$$r > 9,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} = 9,2 \text{ \AA}.$$

Il n'est donc pas étonnant que les dinitriles soient en état de libre rotation pour des valeurs de n plus grandes que 8, puisque pour cette valeur la distance de r entre groupes CN semble être de l'ordre de $10 \text{ \AA}$ (Exactement $11,3 \text{ \AA}$ si l'on admet une chaîne en zig-zag et une distance entre noyaux d'atomes de carbone voisins égale à $1,55 \text{ \AA}$).

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le présent travail a pour objet l'étude de l'interaction qui peut exister au point de vue électrique entre deux groupements A séparés par un nombre variable d'atomes de carbone, en série grasse. Cette interaction est évaluée par interprétation de mesures de moments électriques effectuées sur des composés de formule générale $A - (CH_2)^n - A$, pour des valeurs de n variant de 1, à 8 ou 12 selon les séries.

Les mesures ont porté principalement sur les diamines et les dinitriles. Ces composés ont été préparés par différentes méthodes en empruntant quelquefois des voies nouvelles permettant d'améliorer les rendements. Nous avons obtenu au cours de ces synthèses un certain nombre de produits intermédiaires qui n'avaient pas encore été décrits.

Les moments électriques sont calculés au moyen de la formule de Debye faisant intervenir polarisation et réfraction moléculaires. Cette polarisation est elle-même mesurée en solution dans le benzène, solvant non polaire.

L'interprétation de ces mesures a pu se faire pour chaque corps étudié par comparaison entre la valeur étudiée et la valeur calculée, en admettant que toutes les liaisons de la molécule sont en état de libre rotation complète. Ce calcul a été rendu possible par l'établissement d'une formule générale dont la démonstration est d'ailleurs assez simple. Nous avons admis que pour les composés tels que $A - (CH_2)^n - A$ il ne doit exister aucune interaction d'ordre électrique entre les groupements A lorsqu'il y a accord entre les deux valeurs mesurée et calculée. Lorsqu'il n'y a pas accord au contraire, on est en droit de penser qu'il y a interaction et la

différence entre ces deux valeurs peut être considérée en quelque sorte comme la mesure de cette interaction.

A la suite de ces hypothèses et d'après les mesures faites sur un certain nombre de diamines et de dinitriles, on arrive aux conclusions suivantes :

1° Toutes les liaisons des diamines sont en état de libre rotation complète. L'interaction des groupements NH^2 peut donc être considérée comme nulle dans toutes les diamines en général et déjà dans l'éthylènediamine en particulier.

2° Dans le cas des dinitriles l'interaction entre les groupements CN ne cesse que lorsque ces groupements sont séparés par un nombre n d'atomes de carbone égal ou supérieur à 9. Pour des valeurs de n inférieures à ce nombre, l'interaction des groupements passe par des valeurs variables.

3° D'une manière générale, et à la suite tant de mesures personnelles que de celles de différents autres auteurs, il semble que l'interaction au point de vue électrique entre deux groupements est d'autant plus forte et se fait sentir d'autant plus loin dans la chaîne carbonée que les moments partiels correspondants à ces groupements sont eux-mêmes plus grands. Ce résultat peut d'ailleurs se justifier physiquement.

Le véritable but de ce travail n'était pas seulement d'obtenir certains résultats physiques, quel qu'en puisse être l'intérêt, mais bien plutôt de chercher à obtenir par cette voie des données précises qui puissent nous permettre de comprendre la raison et par conséquent de prévoir la possibilité de certaines réactions intramoléculaires, comme par exemple les réactions de cyclisation. Malheureusement l'état actuel de nos connaissances concernant les rapports existant entre les moments, l'interaction et les réactions elles-mêmes ne semble pas nous permettre encore d'obtenir par des mesures de moments des résultats dont on puisse tirer quelque chose pour l'explication et la prévision des réactions.

Il faut remarquer que si les mesures de moments peuvent apporter au chimiste de très utiles indications, il lui sera

très souvent difficile d'interpréter ses mesures. Cette grande difficulté tient en particulier au fait que le résultat d'une mesure de moment se réduit à un seul nombre qui est la résultante de différents moments partiels ou induits formant entre eux des angles de valence. Or les valeurs de certains de ces moments et de ces angles doivent être admises plus ou moins arbitrairement pour calculer les autres. Certaines méthodes physiques au contraire, telle la spectroscopie, donnent pour un même composé un nombre qui peut être assez grand de résultats numériques, lesquels analysent en quelque sorte le phénomène total.

BIBLIOGRAPHIE

1. ALLARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 1495.
2. AUGER. — *Ann. de Chimie* [6], **22** (1891), 361.
3. E. BERGMANN et M. TSCHUDNOWSKY. — *Z. physik. Chem.* [B], **17** (1932), 100.
4. L. BEWILOGUA. — *Physikal. Zeits.*, **32** (1931), 265.
5. BHATTACHARIA. — *J. Chem. Soc.* (1928), 2678.
6. BLAISE et KOEHLER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **5** (1909), 692.
7. J. v. BRAUN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 3210.
8. J. v. BRAUN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 3588.
9. J. v. BRAUN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), 4550.
10. J. v. BRAUN et W. RUDOLPH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **67** (1934), 1762.
11. R. BREUIL. — *Thèse de doctorat ès sciences*. Paris (1938), n° 2627.
12. G. BRIEGLEB. — *Z. physik. chem.* [B], **10** (1930), 205.
13. BRUNNER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **19** (1886), 2226.
14. BRUYLANTS. — *Bull. Acad. Roy. Sc. Belg.*, 1935, 138.
15. G. E. CARPÉNI. — *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris (1938), n° 2685.
16. P. CARRÉ. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1064.
17. E. G. COWLEY et J. R. PARTINGTON. — *J. chem. Soc.*, 1935, 604.
18. E. G. COWLEY et J. R. PARTINGTON. — *Nature* (London), **140** (1937), 1100.
19. P. DEBYE. — *Polare Molekeln*. Hirzel. Leipzig, 1928-1930.
20. DOHME, COX et MILLER. — *J. Amer. chem. Soc.*, **48** (1926), 1688.
21. ERRERA. — *La polarisation diélectrique*, Paris (1928).
22. ETAIX. — *Ann. de Chimie* [7], **9** (1896), 398.
23. A. EUCKEN et L. MEYER. — *Physikal. Zeits.*, **30** (1929), 397.
24. EYRING. — *Phys. Rev.*, **39** (1932), 746.
25. FLASCHENTRAGER. — *Zeit. physiol. Chem.*, **192** (1930), 245.
26. O. FUCHS et K. L. WOLF. — *Dielectrische polarisation*, Leipzig (1935), 405.
27. O. FUCHS et K. L. WOLF. — *Dielectrische Polarisation*, Leipzig, (1936), 296.

28. O. FUCHS et H. L. DONLE. — *Z. phys. Chem.* [B], **22** (1933), 1.
29. P. N. GHOSH. — *Nature* (London), **123** (1929), 413.
30. P. N. GHOSH et T. P. CATTERJEE. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 427.
31. F. R. GOSS. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 1467.
32. HALLER et MULLER. — *C. R. Ac. Sc.*, **139** (1904), 1182.
33. HARROWER. — *J. Chem. Soc.* (1931), 2048.
34. L. HARTSHORN et D. A. OLIVER. — *Proc. Roy. Soc. [A]*, **123** (1929), 664.
35. HENRY. — *C. R. Ac. Sc.*, **102** (1886), 1394.
36. HESSE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **18** (1896), 724.
37. K. HOJENDAHL. — *Thèse Copenhague* (1928) et *Physikal. Zeits.*, **30** (1929), 391.
38. JENKINS. — *Nature* (London), **133** (1934), 106.
39. B. LEE. — *Trans. Faraday Soc.*, **23** (1927), 634.
40. J. E. LENNARD-JONES et H. H. PIKE. — *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 830.
41. P. C. MAHANTI et D. N. GUPTA. — *J. ind. Chem. Soc.*, **6** (1929), 415.
42. MORGAN et LOWRY. — *J. phys. Chemistry*, **34** (1930), 2385.
43. H. MÜLLER. — *Physikal. Zeits.*, **34** (1933), 689.
44. H. MÜLLER. — *Physikal. Zeits.*, **35** (1934), 346.
45. H. MÜLLER. — *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 729.
46. H. MÜLLER et H. SACK. — *Physikal. Zeits.*, **31** (1930), 815.
47. A. NINI. — *Ann. Acad. Sc. fen.* [A], **46** (1936), 1.
48. NORDLINGER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **23** (1890), 2357.
49. OESTERLIN. — *Z. angew. Chem.*, **45** (1932), 536.
50. PERKINS et CRUZ. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 1071.
51. PHOOKAN et KRAFFT. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **25** (1892), 2254.
52. K. L. RAMASWAMY. — *Proc. ind. Ac. Sc. [A]*, **4** (1936), 108.
53. P. RAMART-LUCAS. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 289.
54. A. RIEDINGER. — *Physikal. Zeits.*, **39** (1938), 380.
55. R. SANGER. — *Physikal. Zeits.*, **27** (1926), 556.
56. SCHWARZENBACH. — *Helv. Chim. Acta*, **16** (1933), 526.
57. SIDOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **69** (1869), 1303.
58. K. H. SLOTTA et T. TSCHESCHE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **62** (1929), 1398.
59. C. P. SMYTH. — *Dielectric constant and molecular structure*. The chemical catalog Co. New-York, (1932).
60. C. P. SMYTH et KAMERLING. — *J. Amer. chem. Soc.*, **53** (1931), 2988.
61. C. P. SMYTH et W. S. WALLS. — *J. Amer. chem. Soc.*, **53** (1931), 527.
62. C. P. SMYTH et W. S. WALLS. — *J. Amer. chem. Soc.*, **53** (1931), 2115.
63. C. P. SMYTH et W. S. WALLS. — *J. Amer. chem. Soc.*, **54** (1932), 2261.

64. C. P. SMYTH, R. W. DORRTE et E. B. WILSON. — *J. Amer. chem. Soc.*, **53** (1931), 4242.
 65. SSOLONINA. — *Central Blatt*, II (1897), 848.
 66. SUDGEN. — *J. Chem. Soc.* (1933), 768.
 67. J. J. THOMSON. — *Phil. Mag.*, **46** (1923), 513.
 68. P. TRUNEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 453.
 69. P. TRUNEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 557.
 70. P. TRUNEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2186.
 71. P. TRUNEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **203** (1936), 563.
 72. P. TRUNEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937), 236.
 73. WALKER et LUMSDEN. — *J. Chem. Soc.*, **79** (1901), 1192.
 74. J. W. WILLIAMS. — *J. Amer. chem. Soc.*, **50** (1928), 94.
 75. K. L. WOLF. — *Z. physik. Chem.* [B], **3** (1929), 128.
 76. C. T. ZAHN. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 521.
 77. C. T. ZAHN. — *Phys. Rev.*, **40** (1932), 291.
 78. C. T. ZAHN. — *Physikal. Zeits.*, **33** (1932), 400.
 79. C. T. ZAHN. — *Physikal. Zeits.*, **33** (1932), 525.
 80. H. M. SMALLWOOD. — *Z. physik. Chem.* [B], **19** (1932), 242.
 81. H. G. TRIESCHMANN. — *Z. physik. Chem.* [B], **32** (1936), 22.
 82. TIMM et R. MECKE. — *Z. Physik.*, **98** (1935), 363.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
CHAPITRE PREMIER. — <i>Généralités et bibliographie</i> . . .	3
A) Moments électriques. Leurs applications générales	3
B) Moments électriques et libre rotation	5
C) Les quelques résultats déjà acquis et position du travail	12
CHAPITRE II. — <i>Préparation des substances étudiées</i> . . .	16
A) Amines	16
B) Nitriles	18
CHAPITRE III. — <i>Principe des mesures et appareillage</i> . .	25
A) Principe des mesures. Formules utilisées . . .	25
B) Appareils employés, étalonnage et précision atteinte	28
CHAPITRE IV. — <i>Mesures</i>	34
A) Mesure détaillée d'un moment. Erreur possible .	34
B) Résultats des mesures	39
C) Tableau récapitulatif	49
CHAPITRE V. — <i>Interprétations des mesures</i>	50
A) Formule générale de calcul des moment des composés de formule $A-(CH^2)^n-B$	50
B) Résultats immédiats des mesures de moments .	53
C) Moments électriques et interaction	63
Résumé et conclusion	72
Bibliographie	75

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Raman en chimie.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 Mars 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

